



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 H01S 3/18, H01L 21/205, 33/00, C30B 23/02</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/11518</p> <p>(43) 国際公開日 1997年3月27日 (27.03.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP96/02663</p> <p>(22) 国際出願日 1996年9月17日 (17.09.96)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平7/238142 1995年9月18日 (18.09.95) JP 特願平8/231658 1996年9月2日 (02.09.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 日立製作所 (HITACHI, LTD.) [JP/JP] 〒101 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者: および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 田中俊明 (TANAKA, Toshiaki) [JP/JP] 〒187 東京都小平市学園西町3-6-16-106 Tokyo, (JP) 青木 茂 (AOKI, Shigeru) [JP/JP] 〒354 埼玉県富士見市勝瀬3369 アイムふじみ野南二の702 Saitama, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 浅村 皓, 外 (ASAMURA, Kiyoshi et al.) 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, ARIPO特許 (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: SEMICONDUCTOR MATERIAL, METHOD OF PRODUCING THE SEMICONDUCTOR MATERIAL, AND SEMICONDUCTOR DEVICE</p> <p>(54) 発明の名称 半導体材料、半導体材料の製造方法及び半導体装置</p> <p>(57) Abstract An amorphous insulator (4) is formed on a substrate (1; 1, 2, 3) and has windows where the substrate (1; 1, 2, 3) is exposed. On the exposed parts (40) of the substrate and the insulator (4), a compound semiconductor (5, 51, 52) containing at least nitrogen as a constituent is formed to form a semiconductor material (1, 5, 51, 52). A semiconductor device is fabricated by processing the semiconductor material (1, 5, 51, and 52) or a semiconductor material (6 and 7) formed on the semiconductor material (1, 5, 51, and 52).</p> <div data-bbox="860 1239 1299 1785"> <p>a ... dislocation (crystal defect)</p> </div>		

(57) 要約

基板上(1; 1, 2, 3)に一部窓明けすることにより基板を露出させた非晶室構造を有する絶縁体(4)を形成する。窓明けにより露出した基板上(40)と絶縁体上(4)に、構成元素として少なくとも窒素を含む化合物半導体(5, 51, 52)を積層して半導体材料(1, 5, 51, 52)を形成する。半導体材料又は半導体材料上に更に半導体材料を積層した半導体材料(6, 7)を加工して半導体装置を形成する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	SD	スーダン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BB	バルバドス	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BE	ベルギー	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラ	TD	チャド
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	UA	ウクライナ	TG	トーゴ
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	ML	マリ	TJ	タジキスタン
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	IS	アイスランド	MR	モリタニア	TR	トルコ
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	JP	日本	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CH	スイス	KE	ケニア	NE	ニジェール	US	米国
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム
CN	中国	KR	大韓民国	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	LK	スリランカ	RO	ルーマニア		

## 明 細 書

## 半導体材料、半導体材料の製造方法及び半導体装置

## 5 技術分野

本発明は、B, Al, Ga, In, Tlなる所謂III族元素の少なくとも1種とN, P, As, Sb, Biなる所謂V族元素の少なくとも1種から構成されるIII-V族化合物半導体の結晶成長に係わり、特に六方晶系(hexagonal system)の構造を有する結晶又はV族元素としてN(窒素)を含むことが要請されるIII-V族化合物(以下、窒化物半導体)の結晶を形成するに望ましい結晶成長技術に関する。

また本発明は、六方晶系構造を有する結晶又は窒化物半導体からなる半導体装置に係り、紫外光に至る波長での発光に適し又は光情報処理或は光応用計測光源に適する半導体発光素子や半導体レーザ素子に関する。

## 15 背景技術

近年、GaInN/GaN/AlGaN材料を用いて青色波長領域の発光を行うダイオードやレーザ素子に関する報告が、アプライド・フィジックス・レター誌第64巻(1994年3月)、1687-1689頁(Appl. Phys. Lett., Vol. 64(1994), pp. 1687-1689)(記事1)並びに同誌第67巻(1995年9月)、1868-1870頁(Appl. Phys. Lett., Vol. 67(1995), pp. 1868-1870)(記事2)、及びジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス誌第34巻7A号(1995年7月)、L797-L799頁(Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34(1995), pp. L797-L799)(記事3)、同誌第34巻10B号(1995年10月)、L1332-L1335頁(Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34(1995), pp. L1332-L1335)(記事4)並びに同誌第34巻11B号(1995年11月)、L1517-L1519頁(Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34(1995), pp. L1517-L1519)(記事5)に掲載されている。

この記事1乃至5に開示された半導体装置に共通することは、サファイア( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )基板上に上述の窒化物半導体からなるバッファ層を形成し、更にその上に窒化物半導体層が積層されていることである。このような構造は、特開

平4-297023号公報（並びにその分割出願たる特開平7-312350号公報とその対応米国出願たる米国特許5,290,393号公報）及び特開平4-321280号公報に開示されている。特開平4-297023号公報が教示するところによれば、サファイア基板上に $Ga_{1-x}Al_xN$  ( $0 \leq x \leq 1$ )なる第1の窒化物半導体層をこれらの融点より低温の300~700℃で形成すると、多結晶層が得られる。この多結晶層上に1000~1050℃の温度で第2の窒化物半導体層を成長させると、第2の窒化物半導体層は第1の窒化物半導体層を構成するグレイン（結晶粒）を核にエピタキシャル成長するというものである。その結果、サファイア基板上に表面状態の良い窒化物半導体のエピタキシャル膜を形成できるため、上述の多結晶層を半導体装置形成のためのバッファ層として利用することが提案されている。

ところで上述の窒化物半導体からなる半導体装置がサファイア基板上に形成される理由は、その結晶構造がGaAs等（閃亜鉛鉱型の立方晶系構造を有する）と異なり、六方最密充填構造（六方硫化亜鉛又はウルツ鉱構造とも呼ばれる）であることが特公平6-101587号公報に開示されている。しかし、この公報によれば、GaNとサファイアとの格子定数差が約14%と大きいため、サファイア基板上に形成される窒化物半導体層には転位等の格子欠陥が生じ、これにより窒化物半導体層に形成される不飽和結合がドナ・レベルを形成したり又はドナとなる不純物元素を吸収することで、この窒化物半導体層をn型とし、またはこの窒化物半導体層に注入されるキャリアの寿命を縮める問題が生じている。この公報は、この問題を解決すべく基板としてキュービック・スピネル型結晶構造の $MgAl_2O_4$ やNaCl型結晶構造のMgO等を基板に採用し、その基板上に窒化物半導体層を格子整合させて形成する技術を開示する。この技術を応用した半導体レーザは、アプライド・フィジックス・レター誌第68巻(1996年4月)、2105-2107頁 (Appl. Phys. Lett., Vol. 68(1996), pp. 2105-2107)（記事6）にて報告されている。

上記従来技術によれば、六方晶系（hexagonal system）の結晶構造を有するIII-V族化合物半導体又はV族元素としてN（窒素）を含むことが要請される所謂窒化物半導体からなる半導体装置の実現性を教示しているが、その実用性を

保証するデータ（例えば、レーザ素子における連続発振時間）は十分とはいえない。特に、窒化物半導体層に発生する欠陥の密度は、本発明者らによる追試で  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  と高く、少なくとも 1000 時間連続して発振できるレーザ素子をこの条件で実現するのは不可能であると判断した。

- 5 最近Cree Research, Inc. とNorth America Phillips社との共同研究により、基板にSiC結晶を採用することで、この上に形成される窒化物半導体層の格子欠陥密度を  $10^8 \text{ cm}^{-2}$  迄低減し、従来に比べて輝度の高い青色半導体レーザ素子の実現できたことが、日経エレクトロニクス誌1995年12月4日号（第650号）第7頁（NIKKEI ELECTRONICS 1995. 12. 4 (no. 650), pp. 7）（記事7）
- 10 に報告されている。しかし記事7によれば、窒化物半導体層の欠陥密度はレーザ素子の長寿命化には十分でなく、また欠陥密度低減にはSiC基板の結晶の欠陥密度（現在、 $10^4 \text{ cm}^{-2}$ ）を低減することが不可欠とされる。従って、窒化物半導体層をSiC基板上に形成して半導体レーザを形成する場合、長寿命化のためには窒化物半導体層の成長のみならずSiC基板の品質向上も不可欠となり、
- 15 開発コストの上昇も予想される。

- また、これまで紹介した記事や公報は、発光活性層や光導波層に対して用いる窒化物系材料の構成について言及しているが、さらに半導体レーザの横モードを制御するための導波路や活性層形状に関しては言及していない。従って、このような導波路構造に適した結晶欠陥密度の低減手法や導波路の特に活性層近傍における光損失の低減手法はいずれの記事又は公報においても説明されていない。
- 20

#### 発明の開示

- 本発明の第1の目的は、六方晶系（hexagonal system）の結晶構造を有するIII-V族化合物半導体又はV族元素としてN（窒素）を含むことが要請される所謂窒化物半導体からなる半導体層を極めて低い欠陥密度で形成する結晶成長技術の実現にある。「極めて低い欠陥密度」とは、上述のSiC基板を採用した技術でも打破することが難しい  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  のオーダー又はそれ以下の欠陥密度を指す。この結晶成長技術は、作製される半導体層の欠陥密度を一様に低減する技術のみならず、所望の領域のみの欠陥密度を低減する所謂選択的な結晶成長についても検討の対象とする。
- 25

また本発明の第2の目的は、上述の結晶成長技術を応用して作製される半導体装置の寿命又はこの動作に係るキャリアの寿命もしくは移動度 (mobility) を当該半導体装置の実用化に十分な値に改善することにある。特に発光素子やレーザ素子の例においては、上述の選択的な結晶成長方法に基づく導波路や活性層の形状制御や、光損失を低減するに好適な光導波路の構成、及びレーザ素子における平坦又は平滑な活性層から量子効率の高い誘導放出光を取り出すに好適な構成を規定することにある。即ち、本発明の第2の目的の一局面が目指す技術は、青紫色波長領域において基本横モードを安定に導波でき、低閾値かつ高効率で動作するレーザ素子を実現するに好適な導波路や活性層構造を規定することにある。

## 10 1. 総論

本発明者の一人は、本出願の優先権主張の基礎となる特願平7-238142号の明細書において、次のような半導体レーザ素子を提案している。その一例を図1を参照して説明すると、(0001)C面を有するサファイア ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) の単結晶基板1上に、第1の窒化物半導体層 (Ga Nバッファ層2, n型Ga N光導波層3) を結晶成長させ、次に第1の窒化物半導体層上に設けた絶縁膜マスク4を形成する。この絶縁膜マスク4には四角形窓領域の周期的なパターンが設けられ、この窓領域では第1の窒化物半導体層の上面 (n型Ga N光導波層3の上面) が露出している。この状態で絶縁膜4上 (窓領域では第1の窒化物半導体層上) に、第2の窒化物半導体層 (n型Ga N光導波層5) が選択成長される。

20 なお、図1Bは絶縁膜マスク4の平面を、図1Aは、図1BのA-A'断面を示す。

即ち、本発明者の一人が提案する半導体レーザ素子は、第2の窒化物半導体層の結晶成長の核生成領域を上述の窓領域から露出するn型Ga N光導波層3の表面に限定して、その3次元的な生成密度を高めることで、第2の窒化物半導体層をまず窓領域を埋めるように成長させ、その成長表面が絶縁膜4上面に達した段階で絶縁膜4上での成長を開始させるところに特徴を有する。第2の窒化物半導体層は、個々の窓領域から突出した部分の表面が絶縁膜4上面に対して平行方向並びに垂直方向に延伸するように成長するため、窓領域を略同一の面積で且つ周期的に (或いは略等間隔で) 設けると、隣接し合う窓領域から夫々延伸してきた

結晶層が略同時に絶縁膜 4 上で合体する。これにより、第 2 の窒化物半導体層を平坦な成長面を有する結晶層として絶縁膜 4 上に形成し、また絶縁膜マスクを用いない通常のバルク成長に比べて第 2 の窒化物半導体層の結晶粒界や結晶欠陥を低減する効果を奏する。

- 5 本発明者は、上述の本発明の半導体レーザ素子を絶縁膜に  $\text{SiO}_2$  を用いてロット作製し、これを結晶成長方向に薄片化して透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察した。半導体レーザ素子は、サファイア ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) 単結晶基板の (0001)C 面上に第 1 の窒化物半導体層、目空き部 (窓領域) を有する絶縁膜、第 2 の窒化物半導体層を順次積層して作製した。また、絶縁膜の目空き部には第 2 の窒化物半導体層の一部が形成され、目空き部の底部にて第 1 の窒化物半導体層に接合している。この半導体レーザ素子の所謂断面 TEM 像から、次の知見を得た。

知見 1 :  $\text{SiO}_2$  膜 (絶縁膜) 上で成長した第 2 の窒化物半導体層の結晶欠陥密度は  $10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-2}$  の範囲かこれよりも低い。これに対し、 $\text{SiO}_2$  の目空き部にて第 1 の窒化物半導体層の上面から成長した第 2 の窒化物半導体層の結晶欠陥密度は、これまで報告されているような  $10^9 \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  のレベルである。目空き部で成長した第 2 の窒化物半導体層に見られる欠陥 (転位) の殆どはサファイア基板の界面で発生し、第 1 の窒化物半導体層を貫通してこの層に入り、そのごく一部が  $\text{SiO}_2$  上に形成された第 2 の窒化物半導体層に侵入していることである。換言すれば、 $\text{SiO}_2$  上の第 2 の窒化物半導体層に見られる欠陥は  $\text{SiO}_2$  の目空き部から離れるにつれて急激に減少している。この欠陥の発生は、図 1 に破線で模式的に示される。

- 本発明者は、知見 1 を図 2 に示す六方晶系結晶の単位構造に照らし、絶縁膜に目空き部を設けて窒化物半導体結晶成長の核の形成を制限し、その核生成密度を高めて形成した窒化物半導体レーザ素子について次のように考察した。

六方晶系結晶の 1 種である六方硫化亜鉛 (ウルツ鉱) 構造を有する結晶の成長には、欠陥は c 軸方向に選択的に延伸し、これ以外の軸方向には増殖しないという特徴がある。目空き部及び絶縁膜上で成長した第 2 の窒化物半導体層は電子線回折パターンからともにウルツ鉱構造の結晶であることが確認されたが、ウルツ

鉾構造に特徴的なc軸方向に延伸する欠陥は絶縁膜上の窒化物半導体層には殆ど見られない。第2の窒化物半導体層を目空き部側壁上に延伸する仮想界面(図1 A, 1 Bに点破線で示す)で2つの領域に分けると、絶縁膜上の領域の欠陥は略  
5 全て目空き部側の領域の欠陥を仮想界面にて継承している。従って、絶縁膜上の領域は仮想界面からc軸に対して略垂直方向に成長する(即ち、ホモエピタキシャル成長)と仮定すれば、その領域の欠陥密度の低さはc軸方向以外には欠陥が増殖しないウルツ鉾構造の結晶成長の性質によるものと説明できる。

そこで、本発明者は次の結論を得た。

結論1: 窒化物半導体の結晶は、絶縁膜の目空き部にて結晶構造を有する領域  
10 の表面から当該表面の原子配列に倣って縦方向(即ち、当該表面に対し垂直方向)に延伸するように成長し、絶縁膜上にて目空き部から突出して成長した窒化物半導体の側面を新たな成長界面として横方向(即ち、当該絶縁膜上面に略平行な方向)に成長する。換言すれば、窒化物半導体の結晶成長は、絶縁膜の目空き部と当該絶縁膜上とで異なる態様を選択的に示す所謂選択性結晶成長であり、ま  
15 た後者の場合、実質的にホモエピタキシャル成長である。

ここで、c軸とは六方晶系の結晶の単位構造(unit cell)の原子配列を規定する座標軸(結晶軸と呼ばれる)であり、図2においてはcと記した矢印線(単位ベクトル)として表記される( $a_1$  軸、 $a_2$  軸、 $a_3$  軸も同様に表記)。図2では、III族原子(Ga, Al等)を白丸で、V族原子(N, As等)を黒丸で  
20 示している。六方晶系の結晶面は、これら単位ベクトルにより規定される指数( $a_1, a_2, a_3, c$ )で標記され、その一例は図2に示すとおりである。サファイアも窒化物半導体と同じく六方晶系の結晶構造を有するため、その(0001)C面はc軸に直交する結晶面であることは図2から明らかであろう。なお、六方晶系の結晶構造における $a_1$  軸及び $a_2$  軸はa軸及びb軸とも標記され、この標記に基づきa  
25 軸、b軸、c軸は通常[100]、[010]、[001]なる指数[a, b, c]として表されることもある。以上、六方晶系の結晶構造に関して基礎的な説明を加えたが、図2を参照してみれば、上述の第1の窒化物半導体層が同じ六方晶系のサファイア結晶基板の(0001)面上にc軸方向にエピタキシャル成長していることが理解できよう(このように成長した第1の窒化物半導体層の結晶は、サファイア基板に対し



c 軸配向しているという)。

本発明者は、結論 1 に基づき窒化物半導体の選択成長の本質を更に検討するため、目空き部を有する絶縁膜の結晶構造（非晶質又は単結晶）及び構成元素とこの絶縁膜を覆うように形成される窒化物半導体の結晶性について調べた。この調査にあたり、図 3 A～3 E に示すようにサファイア基板 1 の (0001) C 面上に目空き部 40 を有する絶縁膜 4 を形成又は接着し、上述の半導体レーザ素子と同様に目空き部に核形成領域を制限して絶縁膜上に窒化物半導体結晶 5 を成長させた。絶縁膜や窒化物半導体の組成をロット毎に変えた結果、次の知見を得た。

知見 2：絶縁膜が非晶質の  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\text{SiN}_x$ )、 $\text{SiO}_2$  :  $\text{P}_2\text{O}_5$  (PSG)、 $\text{SiON}$  及び  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  では、絶縁膜上に形成された窒化物半導体層に見られる欠陥は目空き部から離れるにつれて急激に減少していた。また絶縁膜上に形成された窒化物半導体層における結晶欠陥密度は、 $10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-2}$  の範囲又はこれ以下であった。

知見 3：絶縁膜が結晶構造を有する  $\text{SiC}$  や  $\text{BaTiO}_3$  では、窒化物半導体層の成長が目空き部（サファイア基板上）と同時に絶縁膜上でも開始した。窒化物半導体層の成長面は窓領域の有無を反映した凹凸を有し、絶縁膜上にも目空き部に匹敵する密度 ( $10^8 \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  の範囲) で結晶欠陥が発生した。

知見 4：さらに、サファイア基板の表面を  $\text{Ga}$  イオン照射で部分的に非晶質化し、この表面上に窒化物半導体層を成長させたところ、結晶構造が維持された表面と略同時に非晶質化表面でも結晶成長が開始した。非晶質化表面上に形成された窒化物半導体層の結晶欠陥密度は結晶構造を有する表面上に比べて低いながらも、 $\text{SiO}_2$  膜上の窒化物半導体層で得られた結晶欠陥密度に比べて劣る ( $10^6 \sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ) ことが判明した。

以上の実験では、いずれの場合も目空き部にて成長した窒化物半導体層に  $10^8 \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  の範囲の密度の欠陥が見られた。なお、この実験については、発明の実施の形態にて詳述する。

本発明者は、これらの知見 2～4 から次の結論を得た。

結論 2：窒化物半導体の結晶は、下地となる絶縁膜が非晶質であると欠陥が延伸しにくい所謂 c 軸に垂直な方向への成長が活発となる。逆に絶縁膜が結晶構造

を有する場合、窒化物半導体の結晶成長は絶縁膜表面の原子配列に規定されたヘテロエピタキシャル成長となる。即ち、窒化物半導体結晶の欠陥の低減には、その絶縁膜上における原子配列に対する当該絶縁膜の原子配列の影響を除くことが不可欠であり、従って絶縁膜は非晶質構造であることが要請される。

- 5 さらに本発明者は結論2を検証するために、一様且つ略平坦に形成された非晶質の絶縁膜表面の中央にGa原子の微小な液滴を付着させ、これをアンモニア雰囲気にて成長温度1030℃に加熱した。この実験の詳細は発明の実施の形態の総論で後述することにして、ここでは結果を述べる。この実験では、絶縁物上での結晶成長機構を明らかにするために、絶縁膜としてシリコン単結晶基板表面を
- 10 酸化して形成された非晶質SiO<sub>2</sub>膜101を用い、このSiO<sub>2</sub>膜に上述の目空き部を設けずに窒化物半導体を成長させた。この実験結果から、次の知見を得た。

知見5：Ga原子の液滴を形成した領域に鏡面を有する微結晶が形成された。

- さらに非晶質SiO<sub>2</sub>膜の温度を成長温度1030℃に保ち、アンモニア雰囲気
- 15 でトリメチルガリウム(TMG)のガスを供給すると、上述の微結晶を中心に六角柱型の単結晶が徐々に成長した。この単結晶の断面をTEM観察したところ、結晶中に見出された欠陥の密度は上述の選択性成長の値( $1 \cdot 10^4 \sim 1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$ )を遥かに下回り、ロットによっては実質的に無欠陥とみなせるものもあった。

- 20 本発明者は、上述の実験及びこれから得た知見5に基づき絶縁物上での窒化物半導体の結晶成長機構を図4A～4Eに示すモデルとして解釈した。なお図4A～4Eのモデルでは、Ga原子(III族元素)を白丸、N原子(V族元素)を黒丸で示し、また夫々の原子の移動方向を丸に添付した矢印で示した。以下に、本発明者の見解を詳述する。

- 25 本発明者の解釈によれば、非晶質の絶縁膜上におけるN原子及びGa原子は安定な状態を求めて活発に動き回る。これは、アトミック・マイグレーション(atomic migration)というシリコンの最表面においてテラス状のステップを形成するSi原子の挙動に共通する。本実験では、非晶質の絶縁膜上にGa原子を液滴として固定した(図4A)が、この状態でアンモニア雰囲気に曝すと、雰囲気

気より供給されるN原子が絶縁膜上に付着し、Ga原子の液滴に辿りつく。上述のように、III族元素のGa原子に対して最外殻電子を補完し合うV族元素のN原子は、Ga : N = 1 : 1なる化学量論比のペアを組む、即ち化合物を形成することで安定化する(図4B)。

5 さらに、絶縁膜の温度をGaNの単結晶が成長するに最適な温度にすると、Ga液滴に集まるN原子は化合物の安定性を高めるために互いに規則的な配列を構成し、これにより上述の微結晶を形成する(図4C)。この状態では、絶縁膜上においてGaN結晶を形成に関与しない余剰のN原子が存在するが、ここでTMGを供給すると絶縁膜上に存在するGa原子数とN原子数との比が上述の化学  
10 量論比に近づく。但し、Ga原子もN原子も絶縁膜上において速い速度で動き回るので、これらが相互に衝突する確率は絶縁膜上に固定されたGaNの結晶に衝突する確率に比べて無視できるほどに低い。従って、アンモニア雰囲気とTMGから供給されるN原子及びGa原子の全ては実質的にGaNの結晶の成長に関与する(図4D)。その結果、GaN微結晶の全ての結晶面において結晶成長が進  
15 行し、GaN単結晶は六角柱状の形状を保ちつつ肥大化する(図4E)。以上の流れから明らかなように、絶縁膜上での窒化物半導体結晶の直接成長は、絶縁膜上に液滴として供給されたGa原子を核として開始される。

以上の解釈に基づいて、本発明者は次の結論を得た。

結論3：窒化物半導体層は上述の選択性結晶成長に依らずとも、非晶質構造の  
20 絶縁膜上に直接成長させることが可能である。この場合、絶縁膜上に結晶成長の核を形成することが必要であるが、この核はIII族元素の原子だけで十分である。

結論3は、絶縁膜上に結晶成長の核を供給しない限り新たな結晶成長は生じないことを示唆する一方、非晶質構造の絶縁膜表面に存在する原子の種類により予期せぬ結晶成長が生じ得ることも示唆する。即ち結論3に依れば、上述の知見4  
25 として得られた非晶質化したサファイア基板表面上における窒化物半導体層の成長が、結晶構造が維持された表面と略同時に開始し、その結晶欠陥密度はSiO<sub>2</sub>膜上に成長した窒化物半導体層に比べて高い事実が次のように矛盾無く説明できるのである。

まず、結晶成長が非晶質化部分と結晶部分とで略同時に生じた原因は、非晶質

化表面に存在するサファイアの構成元素たる Al 原子が III 族元素として窒化物半導体層の核を形成するためであり、換言すれば Al 原子が知見 5 に記した Ga 原子の液滴と同じ役割を演じるのである。この結果、非晶質構造の絶縁膜たるサファイアの非晶質化表面上に不規則な配置で微結晶が生じ、これから成長する単結晶領域同志が結晶成長時間に対して個々別々に合体を起こすことで単結晶領域間に予期せぬ応力が生じるものと考えられる。特に絶縁膜表面の僅かな起伏は、単結晶領域間の c 軸の配向角度の差として現れるため、一方の領域の結晶成長方向が他の領域の結晶に食い込むように進み、これにより双方の領域間において結晶欠陥を誘起する応力が発生する。従って、非晶質化部分上の窒化物半導体層には、結晶部分上の（即ち、格子不整合の影響を受けた）窒化物半導体層程でないにしても、多数の結晶欠陥が見られる。

以上のことから、非晶質の絶縁膜上での窒化物半導体層の直接成長に際しては、絶縁膜表面における III 族元素の分布を制御することが重要であり、望ましくは絶縁膜は III 族元素を構成元素として含まない材料で形成すべきことが明らかとなった。換言すれば、非晶質絶縁膜を構成する材料の組成は、その上に形成される半導体層のそれと異なることが望ましく、更に詳しくは III 族元素を構成元素として含まないことが望ましい。また、上述の検討は窒化物半導体即ち B, Al, Ga, In, Tl なる III 族元素の少なくとも 1 種と N, P, As, Sb, Bi なる V 族元素の少なくとも 1 種から構成される所謂 III - V 族化合物半導体であり且つ V 族元素として N（窒素）を含む半導体結晶について行ってきたが、また所謂 III - V 族化合物半導体であり且つ六方晶系（hexagonal system）の構造を有する半導体結晶についてもこれらの検討結果をフィードバックできるものと本発明者は判断した。

以上の検討結果に基づき、本発明者は新たな構成を有する半導体材料及びその製造方法を以下に提案する。ここでいう半導体材料とは、半導体装置の構造中に採用されるものに限らず、例えばその上部に半導体装置を形成するための基体を含む。

半導体材料 1：構成元素として少なくとも窒素を含む化合物半導体の結晶からなる第 1 の領域と非晶質構造の絶縁体からなる第 2 の領域を有し、第 1 の領域の

少なくとも一部は第2の領域上に成長されていることを特徴とするもの。

半導体材料2：六方晶系の結晶構造を有する化合物半導体からなる第1の領域と非晶質構造の絶縁体からなる第2の領域を有し、第1の領域の少なくとも一部は第2の領域上に成長されていることを特徴とするもの。

- 5 以上の半導体材料に関し、第1の領域の上記第2の領域上に成長された部分の結晶中に存在する欠陥密度は $10^7 \text{ cm}^{-2}$ 以下であることを特徴とするもの。または以上の半導体材料に関し、第1の領域を構成する化合物半導体はIII族元素とV族元素から構成されていることを特徴とするもの。

- 半導体材料の製造方法1：非晶質構造の絶縁物表面において構成元素として  
10 少なくとも窒素を含む化合物半導体の結晶を成長させる工程を含むことを特徴とするもの。

半導体材料の製造方法2：非晶質構造の絶縁物表面においてIII族元素とV族元素から構成される化合物半導体の六方晶系構造の結晶を成長させる工程を含むことを特徴とするもの。

- 15 以上の半導体材料の製造方法に関し、絶縁物は六方晶系構造の結晶基板の上部に形成され、且つ目空き部を有することを特徴とするもの。

- なお、上述の半導体材料及びその製造方法は、現在、緑色から紫外線領域までの波長の光を放出する発光素子の材料として注目されている窒化物半導体、即ちIII族元素（とりわけ、Ga, Al, In）の少なくとも1種とN（窒素）元素  
20 か構成される六方晶系の結晶構造を有する材料を低欠陥密度で提供する技術として有望である。

## 2. 半導体装置への応用

- 本発明者は、上述の半導体材料の製法技術により実現される半導体装置の構成を提案する。即ち、従来窒化物半導体をヘテロエピタキシャル成長により積層し  
25 て製造される半導体装置において、このヘテロエピタキシャル成長に必然的に起因する半導体装置の構造的な問題を上述の横方向ホモエピタキシャル成長技術を組み合わせることにより回避できる新たな構成の半導体装置を本発明により提供する。

ここでは本発明を半導体装置の一例である、半導体光素子（半導体レーザ素子、

光変調器、光スイッチを含めた素子の総称)に適用した場合について、その概要を説明する。本発明による半導体光素子の基本的な特徴は、光学的領域(光の放出、吸収、閉じ込め又は導波に係る領域の総称で、活性層や光導波路を含む)となる半導体層を非晶質の絶縁層上部に形成したところに大きな特徴を有する。即ち、光学的領域となる半導体層自体又はその下地となる半導体層を上述の横方向ホモエピタキシャル成長技術により形成することで、当該結晶層に発生する欠陥密度を低減するものである。素子作製のプロセスで見れば、基板主面上にヘテロエピタキシャル成長を繰り返して光学的領域を形成する従来の技術に対し、本発明は基板主面上部に目開き部を有する絶縁膜を形成し、当該絶縁膜上で半導体層をホモエピタキシャル成長した後に当該ホモエピタキシャル層又はこの上部にヘテロエピタキシャル成長した半導体層として光学的領域を形成するところに特徴を有する。

上述のように、非晶質構造の絶縁物からなる領域(例えば、絶縁物基体)上で生じる窒化物半導体の横方向の結晶成長において、異なる領域から夫々横方向に成長してきた半導体結晶は当該絶縁物領域又は基体上にて横方向に合体する。そこで、この絶縁物領域を目開き部を有するマスク状の絶縁膜として形成し、これにより当該絶縁膜上における窒化物半導体結晶の成長を制御することにより、絶縁膜上に形成される窒化物半導体層に生じる転位等の結晶欠陥を格段に低減できる。このように絶縁膜上に形成された窒化物半導体層又はその上面にエピタキシャル成長された半導体層で光学的領域を形成することを特徴とする本発明の半導体光素子では、光学的領域に発生する結晶欠陥密度が $10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-2}$ の範囲かそれよりも小さい範囲に抑えられる。因みに、格子定数の異なる結晶基板(例えばサファイア基板)上に窒化物半導体の結晶を逐次ヘテロエピタキシャル成長して光学的領域を形成する従来の半導体光素子では、光学的領域に生じる結晶欠陥密度が $10^8 \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ である。

本発明による光学的領域の結晶欠陥低減は、結晶欠陥に因る光の散乱損失や発光に寄与するキャリアの寿命低下の問題を一挙に解消する。特に光導波路の結晶欠陥の低減は、誘導放出光の共振増幅における散乱による光学利得の損失を抑制するため、低閾値高効率動作を確保できる。

また光学的領域と電極との間に設けられる半導体層（以下、コンタクト層）を絶縁膜上部にホモエピタキシャル成長させれば、コンタクト層へのp型又はn型の不純物ドーピング量を増大できる。従ってコンタクト層への不純物ドーピングによるキャリアの発生も容易になり、n型及びp型キャリア濃度を従来困難とされた

5  $10^{18} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ オーダーの高い値にまで設定できる。その結果、例えば半導体レーザ素子ではコンタクト層の抵抗低減により光導波層から発光活性層へ向けて高い密度のキャリア注入が可能となり、発光利得向上、ひいては低閾値高効率動作が達成できる。

本発明の半導体光素子の効果を高めるにあたり、以下に述べる導波路構造の採用は有効である。公知の導波路構造として、電流狭窄層によって利得が得られる

10 発光活性層の領域を制限した利得導波型構造と、リッジストライプ構造や埋め込みヘテロ構造（BH構造(Buried Heterostructure)）等のストライプ構造によって発光活性層の横方向に屈折率差を設けた屈折率導波型構造がある。とりわけ、屈折率導波型構造は横モードを基本として安定に導波できるので低閾値高効率動作

15 には非常に重要である。本発明では、上述の導波路で規制される実質上の光学的領域（即ち、キャリア注入や電界印加がなされる部分）を絶縁膜上方に設定することで低欠陥密度の半導体結晶から成る光導波層や発光活性層に集中的にキャリア注入や電界印加を行うことで、注入キャリア量に対する発光効率や電界強度による光の変調効率を高める。ここで述べた導波路構造は、光学的領域の上部、

20 下部又はその内部（光ガイド層やクラッド層中）のいずれに形成してもよい。これにより、低欠陥密度で高品質な結晶層からなる導波路構造の形成と同時に基本横モードで安定にレーザ光を伝搬させる屈折率導波構造を実現できるため、低閾値高効率で動作する半導体レーザを達成できる。また、半導体レーザ素子においてはレーザ共振器方向に延伸するストライプとして設けることを推奨するが、そ

25 の形状を限定するまでもない。さらにストライプ状の電流狭窄層や屈折率差形成層は、半導体層をエッチング加工して形成してもよいが、これに代えて目開き部を有する絶縁膜を新たに形成してもよい。この場合、ストライプ形状のパターンを有する絶縁膜をマスクに更に半導体層を選択成長することで、屈折率導波型構造を容易に実現できる。

さらに、光学的領域を構成する半導体層の結晶性を高めるために、当該光学的領域を挟むようにダミーの選択的結晶成長を行うことが推奨される。例えば、より高品質な結晶層からなる導波路層を構成するために、選択成長で導波路構造を作製するためのパターン（目開き部）の両側にダミーパターンが形成された有する絶縁膜マスクを用いる。これにより、中央部での導波路形成における異常成長を回避して、当該導波路の結晶性や形状制御性を格段に向上する。また、導波路上部に形成される電極からダミーパターンに成長された結晶層に電流を注入しないように構成することで、素子の低閾値高効率動作を一層図ることができる。

本発明の半導体光素子を作製する単結晶基板は、上述のサファイア基板に限定されない。サファイア基板に代わる新たな単結晶基板を用いるときの注意事項について、以下に説明する。例えば六方晶系Wurtzite構造の単結晶基板を用いたときに、基板面方位を(0001)C面としておく。この基板上においてストライプ構造を作製するときには、該基板の(11-20)A面に垂直であるか平行である方向に合わせて上記絶縁膜マスクパターンを設定することにより、矩形状断面を有する個々の導波路結晶層を合体させて一つの大きな導波路構造を選択成長技術によって容易に作製することができる。また、立方晶系Zinc Blende構造の単結晶基板を用いたときには、基板面方位を(111)面としておく。この基板上にストライプ構造を作製するときには、該基板の(110)面に垂直であるか、(1-10)面に垂直である方向に絶縁膜マスクパターンを設定することにより、上記と同様な結晶形状を有する導波路構造を作製することが可能である。

本発明の半導体光素子は、ホモエピタキシャル成長の下地となる絶縁膜に設ける目開き部の形状により、多種の素子を実現できる。まず、絶縁膜の目開き幅を活性層横方向に対して、一次元的或いは二次元的に量子化させることにより、レーザー素子の低閾値動作に有利な量子細線や量子箱構造とした発光活性層とすることができる。また、目開き部を複数の平行ストライプとして形成し、各ストライプ間に選択成長された半導体層（活性層）の夫々から発振する光の位相整合条件を整えることで、フェーズド・アレー構造の半導体レーザー素子を構成し、これにより基本横モードで高出力動作を達成できる。

以上、本発明の半導体装置を半導体光素子を例に説明したが、上述の光学的領



- 域をスイッチングされるキャリアが流れる領域に置き換えて、例えば電界効果型トランジスタを構成してもよい。電界効果トランジスタの場合、キャリアを動作させるための所謂チャンネルとなる半導体層を絶縁膜上部に形成することが望ましく、このチャンネルに形成されるソース領域、ゲート領域、ドレイン領域などを絶縁膜上部に形成すると更に効果的である。好ましい素子構成の一例における特徴を述べると、一様に形成された（換言すれば、目開き部のない）非晶質且つ絶縁性の領域の上部にチャンネルとなる半導体領域を介して、ソース電極、ゲート電極、及びドレイン電極が並んで形成される。このような半導体装置の構成は、特にチャンネル領域の結晶欠陥密度の影響を受けやすい高電子移動度トランジスタ（HEMT : High Electron Mobility Transistor）に採用すると効果的である。

- 以上の検討結果に基づき、本発明者は新たな構成を有する半導体装置を以下に提案する。ここでいう半導体領域は、特に断りのない限り窒化物半導体材料又は六方晶系の結晶構造を有する化合物半導体材料で形成されるものとする。いずれの半導体材料も、その詳細な規定は総論で述べたとおりである。また絶縁性領域は、非晶質構造を有し且つ電気的絶縁性を示す材料から成る基体又は層（膜）と定義し、特に断りのない限り目空き部（即ち、結晶構造を有する領域が露見する領域）は形成されないものとする。この条件を満たすものであれば如何なる材料でも絶縁性領域は構成できる。

- 半導体装置 1 : 絶縁性領域上部に光学系となる半導体領域を形成したもの。光学系とは上述の光学的領域を指す。レーザ素子においては、レーザ光発振のための共振器構造を絶縁性領域上に納めることが望ましい。この半導体装置構成は、半導体レーザ素子のみならず、発光素子（LED）、光伝送路、光変調器等、所謂半導体光素子全般に採用できる。

- 半導体装置 2 : 絶縁性領域上部に禁制帯幅（エネルギー・ギャップ）の異なる半導体層からなる半導体領域を形成したもの。この半導体領域を構成する半導体層とは、第 1 の半導体層と、その上下に形成され且つ第 1 の半導体層より禁制帯幅の大きい第 2 の半導体層とを含む。第 1 の半導体層は、キャリアを注入するか、閉じ込めるか、又は発生させるかのいずれかに利用される。また第 2 の半導体層は、第 1 の半導体層におけるキャリア注入やキャリア閉じ込め等を助長するもの

- である。この半導体領域は、第1の半導体層の厚みを電子のド・ブロイ波長以下とした所謂量子井戸構造としても良く、また夫々の半導体層を第2、第1、第2、第1…、第2、第1、第2の順に繰り返して多重量子井戸構造を構成してもよい。この装置構成は、半導体光素子のみならず、電界効果型トランジスタや、スイッチング素子及び論理演算デバイスにも応用できる。また、第2の半導体層の組成又は禁制帯幅を第1の半導体層の上下で異ならせてもよい。この構成は、電界効果トランジスタを実現する上で効果的であり、この場合ゲート電極に対して反対側の第2の半導体層を省くこともできる。

- 以上のいずれの半導体装置も、既存の半導体製造装置で作製する場合、上述の
- 10 絶縁性領域を結晶構造を有する領域上、即ち結晶基板上や結晶層（膜）上に形成するとよい。

#### 図面の簡単な説明

- 図1 Aは、本発明による半導体レーザ素子の素子構造の縦断面（図1 BのA-A'断面）を示す図である。
- 15 図1 Bは図1 Aの半導体レーザ素子の絶縁膜上面を示す図である。
- 図2は、六方晶系の結晶構造の単位構造を示す図である。
- 図3 A～3 Eは、本発明の結晶成長技術1に関して結晶成長を時系列的に示す図である。
- 図4 A～4 Eは、本発明の基本概念に係る非晶質構造の絶縁膜上でのGa N結
- 20 晶成長を時系列的に示す図である。
- 図5 A～5 Dは、本発明の結晶成長技術2に関して結晶成長を時系列的に示す図である。
- 図6 Aは、本発明の結晶成長技術を応用した半導体装置の量産プロセスを説明する図である。
- 25 図6 Bは半導体装置の一完成例の縦断面図である。
- 図6 Cは、半導体装置の他の完成例の斜視図である。
- 図7 Aは、本発明の実施例1の半導体光素子の縦断面の一例を示す図である。
- 図7 Bは図7 Aの素子中に形成される絶縁膜マスクの上面図をである。
- 図7 Cは素子の他の例の縦断面図である。

- 図 8 A は、本発明の実施例 2 の半導体光素子の一例の縦断面図である。
- 図 8 B は、図 8 A の素子中に形成される絶縁膜マスクの上面図である。
- 図 8 C は、素子の他の例の縦断面図である。
- 図 9 A は、本発明の実施例 3 の半導体光素子の一例の縦断面図である。
- 5 図 9 B は図 9 A の素子中に形成される絶縁膜マスクの上面図である。
- 図 9 C は絶縁膜マスクの他の例の上面図である。
- 図 10 A は、本発明の実施例 4 の半導体光素子の一例の縦断面図である。
- 図 10 B は、図 10 A の素子中に形成される絶縁膜マスクの上面図である。
- 図 11 A は、本発明の実施例 5 の半導体光素子の一例の縦断面図である。
- 10 図 11 B は、図 11 A の素子中に形成される絶縁膜マスクの上面図である。
- 図 12 A は、本発明の実施例 7 の半導体光素子の一例の縦断面図である。
- 図 12 B は、図 12 A の素子中に形成される絶縁膜マスクの上面図である。
- 図 13 A は、本発明の実施例 8 の半導体光素子の一例の縦断面図である。
- 図 13 B は、図 13 A の素子中に形成される絶縁膜マスクの上面図である。
- 15 図 13 C は、素子の他の例の縦断面図である。
- 図 14 A は、本発明の実施例 9 の半導体光素子の一例の縦断面図である。
- 図 14 B は、素子中に形成される絶縁膜マスクの上面図を示す。
- 図 15 A は、本発明の実施例 10 の半導体光素子の一例の縦断面図である。
- 図 15 B は、図 15 A の素子中に形成される絶縁膜マスクの上面図である。
- 20 図 15 C は、素子の他の例の縦断面図である。
- 図 16 A は、本発明の実施例 11 の半導体光素子の一例の縦断面図である。
- 図 16 B は、図 16 A の素子中に形成される絶縁膜マスクの上面図である。
- 図 16 C は、素子の他の例の縦断面図である。
- 図 17 A は、本発明の実施例 12 の半導体光素子の一例の縦断面図である。
- 25 図 17 B は、図 17 A の素子中に形成される絶縁膜マスクの上面図である。
- 図 17 C は、素子の他の例の縦断面図を示す。
- 図 18 A は、本発明の実施例 14 の半導体光素子の一例の縦断面図である。
- 図 18 B は、素子中に形成される絶縁膜マスクの上面図である。
- 図 18 C は、素子の他の例の縦断面図を示す。

図 1 9 は、透過電子顕微鏡 (TEM) により撮影された図 3 D に相当する写真である。

図 2 0 は、走査電子顕微鏡 (SEM) により撮影された図 5 C に相当する写真である。

## 5 発明を実施するための最良の形態

### 1. 総論

まず、本発明の基本概念たる半導体結晶成長技術について説明する。この実験結果に対する考察は課題を解決する手段にて言及したので、ここでは実験を通して得られた結晶成長に関する知見を詳述する。

### 10 < 結晶成長技術 1 >

最初に既存の結晶成長装置を利用した本発明の結晶成長技術に関し、図 3 A ~ 図 3 E のプロセスフローを参照して説明する。第 1 の工程として、例えばサファイア基板 1 の (0001) 表面上に  $\text{SiO}_2$  膜を形成する。この工程は、例えばモノシランガスと酸素を用いた気相成長により行う。即ち、サファイア基板表明に  $\text{SiO}_2$  膜を気相成長法により直接形成する。次に  $\text{SiO}_2$  膜表面にフォトレジストを塗布して、ストライプ状に目空き部形成領域を感光させて除去する。最後に目  
15 空き部をフッ酸 (HF) 系エッチング液 (エッチャント) による  $\text{SiO}_2$  膜のウェットエッチングで形成する。以上の工程は、通常  $\text{Si}$  デバイスで採用されている技術を利用するため、説明図面は用意していない。

20 次の第 3 の工程から、図 3 A ~ 3 D を参照して説明する。まず、第 2 の工程で得られた目空き部 4 0 付  $\text{SiO}_2$  膜 4 (以降、 $\text{SiO}_2$  膜マスク 4 と呼ぶ) が形成されたサファイア基板 1 を窒化物半導体結晶成長炉に入れる。この結晶成長炉は、最新のものが特開平 4 - 1 6 4 8 9 5 号 (米国特許第 5, 334, 277 号) に記載されているが、本発明者は既存の MOCVD 装置を利用し、原料ガスの供給路の  
25 一つをアンモニアガス供給用に用いた。第 3 の工程にて、炉の圧力を略大気圧 (760Torr) にして、この炉にアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) ガスを毎分 2 ~ 5 リットル (2 ~ 5 SLM)、トリメチルガリウム (TMG) ガスを毎分約 10 cc (10 sccm) で連続的に供給し、炉内にセットされたサファイア基板を成長温度 1030℃ に加熱した。

図3A-3Cは、第3の工程における窒化物半導体たるGa<sub>2</sub>N結晶の成長を時系列的に示す。まず、目空き部40内でサファイア基板表面上にGa<sub>2</sub>Nの微結晶50が形成される(図3A)。その形状は基板上にあたかも六角柱が立つように見えるが、この時点で炉からサファイア基板を取り出し、走査電子顕微鏡5 (SEM)で観察すると、微結晶毎にc軸方向がばらついていることが確認できる。既に説明したとおり、窒化物半導体結晶のエピタキシャル成長はc軸方向に進むため、各微結晶50毎に成長方向は図3Aの矢印が示す如く異なる。

従って、微結晶が成長するにつれて結晶間の成長面が擦れ合い、食い込み合う現象が生じる。その結果、微結晶から成長してきた複数のGa<sub>2</sub>N結晶は目空き部10 内にて合体するものの、合体面を中心に結晶内に掛かる応力が原因で多数の転位を形成する(図3B)。このように目空き部に成長したGa<sub>2</sub>N結晶は、サファイア基板とのヘテロ接合界面の原子配列により結晶構造が規定されるため、便宜的にヘテロエピタキシャル部51と呼ぶ。

このヘテロエピタキシャル部51が目空き部より突出して成長すると、目空き15 部40の縁に沿うヘテロエピタキシャル部51の側面を新たな成長界面としてSiO<sub>2</sub>膜マスク4上面に沿うようにGa<sub>2</sub>N結晶のホモエピタキシャル成長が始まる(図3C)。即ち、SiO<sub>2</sub>膜マスク4上面に形成されるGa<sub>2</sub>N結晶は目空き部内及びその上部に成長する結晶とは成長メカニズムが異なる。本発明者は、SiO<sub>2</sub>膜マスク4上に形成された領域を便宜的にホモエピタキシャル部52と20 呼ぶ。図3Cの断面図をSiO<sub>2</sub>膜マスク4上面側から見ると、ホモエピタキシャル部52の成長界面には約120°の角度を有する凹凸が形成されていた(図3D)。これはヘテロエピタキシャル部51が六角柱状に成長することに由来するもので、目空き部の縁からSiO<sub>2</sub>膜マスク4上面ヘテロエピタキシャル部の成長界面(六角柱の側面)が突出する時間のずれが、ホモエピタキシャル部5225 の成長開始時刻の差となり、これがホモエピタキシャル部の成長界面の形状に現れたものである。このような成長界面の凹凸を回避する策として目空き部を六角柱状に形成する手法があるが、これについては各論で紹介する。

本発明者は、以上の工程で作製したGa<sub>2</sub>N結晶を電子顕微鏡で観察した結果、既に説明したようにヘテロエピタキシャル部51に比べてホモエピタキシャル部

52に発生する結晶欠陥の密度が格段に低いことを発見した。図19は、図3Dに相当する透過電子顕微鏡の写真である。この写真の中央付近で縦方向に走る線はSiO<sub>2</sub>膜マスク4の開口端部を示すが、これを境に左側の領域に見られる多数の筋状の欠陥が右の領域で殆ど見られないことが確認できる。即ち、結晶欠陥5の密度は左側の領域（図3Dのヘテロエピタキシャル部51）で $10^8 \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 、左側の領域（図3Dのホモエピタキシャル部52）で $10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-2}$ の範囲であった。また、成長過程におけるGaN結晶同志の合体はホモエピタキシャル部52においても確認された。この現象は目空き部を平行な複数のストライプとして形成したときに見られたが、上述のように互いの成長界面が凹凸を有する場合でも、結晶欠陥を殆ど誘発することなくホモエピタキシャル部は合体し、合体部の欠陥密度も最大 $10^6 \sim 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 程度であった。

上述のSiO<sub>2</sub>膜マスク4を利用した窒化物半導体の新たな結晶成長技術に関し、本発明者は窒化物半導体を用いた半導体装置の量産技術として図6Aの（1）と（2）に示すプロセスを提案する。双方の技術とも、ホモエピタキシャル部52の合体を利用したものであるが、例えばサファイア又は六方晶系の結晶構造を有する基板材料1上に複数の目空き部を持つSiO<sub>2</sub>膜（又はこれに代わる非晶質の絶縁膜）マスク4を形成し、窒化物半導体から成る積層構造55を形成する。図6A～図6Cは、半導体レーザ素子を例挙げているが、光スイッチや電界効果型トランジスタでも構わない。要は、キャリア注入により素子動作を行う領域をホモエピタキシャル部上に形成することであり、僅かの結晶欠陥にも性能が左右される素子においては、マスク4上における結晶の合体領域上部を避けて素子動作を行う領域を形成する図6A（2）の構成を採用することが望ましい。図6Aの（1）及び（2）とも、電極10を形成した後に矢印方向にダイシングを行い、図6Bに示すような単体の半導体レーザ素子を得る。因みにこの半導体レーザ素子は、マスク4上に形成されたホモエピタキシャル部（GaN層）にn型の不純物をドーパしたn型クラッド層62とn型のAl<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>N層からなる光導波層63、アンドープのInGaN多重量子井戸層からなる活性層66、p型のAl<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>Nからなる光導波層（図示せず）、p型のGaNからなるクラッド層65、p型クラッド層65より高い濃度の不純物を含むp型GaN

のキャップ層 6 8、p 型電極 1 0 を積層して形成され、p 型のクラッド層 6 5 に埋め込まれて形成された n 型の GaN 層 6 7 (n 型クラッド層と同レベルの不純物を含有) で活性層 6 6 におけるキャリア注入領域を制限する。即ち、この素子では n 型の GaN 層 6 7 が形成されない領域の下部の活性層が実質上の素子動作 5 に関与するため、この部分をヘテロエピタキシャル部の上方から外していることは、図 6 A の (1) 及び (2) から明らかであろう。なお、図 6 A の (1) 及び (2) の量産技術においては、単体の素子に切り出す前に基板 1 側をラッピングし、n 型クラッド層の下面を露出させることでこの面に n 型電極 1 1 を形成することもできる。図 6 B の素子構造は、このようにして作製された一例を示すものである。 10

#### <結晶成長技術 2>

次に本発明に基づく別の結晶成長技術を、図 5 A ~ 図 5 D のプロセスフローを参照して説明する。このプロトタイプとなる実験は、既に説明した知見 5 を導出するためになされたものである。

15    まず Si 基板 1 0 0 を酸素雰囲気中で熱酸化して、その表面に非晶質の SiO<sub>2</sub> 膜 1 0 1 を形成する。次に第 1 の工程として、SiO<sub>2</sub> 膜上に GaN 膜成長のための核となる Ga 原子を形成する。第 1 の工程を行う手段の一つとして、図 5 A (1) に示すような断面構造を有する成長炉を利用する。この炉は Si 基板を載置するためのホルダ (図示せず) に対向して複数のガス供給ノズルが 2 次元的に配置されている。ガス供給ノズルは、2 種類のガス供給ラインのいずれかに設けられている。また、ホルダとガス供給ノズルとの間にはアパーチャを有するプレートが 2 枚挿入できるようになっている。このような成長炉を、ガス供給ノズルの配置の特徴から便宜的にシャワー・ヘッド炉と呼ぶ。 20

まず、シャワー・ヘッド炉内を不活性ガスである窒素ガスでパージし、炉内圧 25 力を約 7 6 0 Torr に設定した後、表面を酸化した Si 基板 1 0 0 を載置する。次に、Si 基板とガス供給ノズルの間に 2 枚のアパーチャ・プレートを挿入する。このとき、上部プレートのアパーチャは SiO<sub>2</sub> 膜 1 0 1 の核形成位置に合わせ、下部プレートのアパーチャは上部プレートのそれと位置をずらす。この状態で、トリメチルガリウム (TMG) ガスを上部供給ラインから 1 0 s c c m で連続的

に供給し、下部プレートを図5 A (1) に示す矢印方向にスライドして、瞬間的にTMGガスをSiO<sub>2</sub>膜101表面上に供給する。これにより、SiO<sub>2</sub>膜101表面の核形成位置のみにGa原子の液滴からなる核53が形成し、表面全体へのGa原子の付着は実質上抑止できる。

- 5 第2の工程では、更にアンモニア(NH<sub>3</sub>)ガスを下部供給ラインから2～5SLMで供給し、この状態で2枚のアップチャ・プレートを取り外す。これと同時にSi基板100をホルダから約1000℃に加熱する(図5 B参照)。これにより、核53形成位置を中心にGaN結晶の成長が開始し、六角柱状の結晶54がSiO<sub>2</sub>膜101上に形成される(図5 C)。図20は、図5 Cに相当する
- 10 走査電子顕微鏡(SEM)写真であり、SiO<sub>2</sub>膜101上に形成されたGaN単結晶が、六角柱状であることが明らかに判る。

- ここで、本発明者は結晶54がSiO<sub>2</sub>膜101表面全域を覆う前に結晶成長を止め、結晶54が形成されないSiO<sub>2</sub>膜101表面を部分的にエッチングしてSi多層膜からなる別の半導体素子を形成することを提案する。このような手
- 15 法によれば、図6 Cに示されるように窒化物半導体の積層構造55からなる素子とその駆動回路70を同一のSi基板100上にモノリシックに形成することができる。この場合、駆動回路70を構成する導電性半導体層を積層構造55の下部に位置するn型半導体層に接合するように形成し(図示せず)、積層構造55上部に位置するp型電極10と駆動回路70との間にボンディング71を形成す
- 20 ることで半導体レーザモジュール等のハイブリッド素子の実現できる。

- また、第2の工程にてSiO<sub>2</sub>膜101表面に結晶54を可能な限り(即ち、表面からはみ出さない範囲で)大きく成長させる。その後、第3の工程として、HF系のエッチャントでSiO<sub>2</sub>膜101を溶解し、結晶54とSi基板100とを分離する。これにより、GaN単結晶からなる新たな基板材料が実現できる。
- 25 この基板材料は、窒化物半導体のエピタキシャル成長用基板として最も優れているとされるSiCよりも低結晶欠陥密度が低い。従って、第3の工程で得られるGaN基板は窒化物半導体のデバイス作製用として、格子整合や転位抑制の観点でSiCに勝るものである。

この基板材料を用いて形成した半導体装置の一例を、図6 Bに示す。仕様は、



結晶成長技術 1 で述べた半導体レーザ素子と概ね同じであるが、n 型の不純物をドーピングした n 型クラッド層 6 2 を n 型不純物をドーピングした GaN 基板で構成する点異なる。このように GaN 基板上に窒化物半導体層をエピタキシャル成長させて素子を形成すると、積層される各半導体層の格子整合が取り易くなる一方、

- 5 光学的領域を構成する半導体層に圧縮歪や引張歪を加える格子不整合系の素子 (pseudomorphic device) を構成したときも、格子不整合層導入に伴う積層欠陥の発生を抑制し易くなる。

上述の第 1 の工程は、例えばイオンビーム照射によっても実行できる。この例を図 5 A (2) を参照して説明する。表面に非晶質の SiO<sub>2</sub> 膜 1 0 1 を形成した Si 基板 1 0 0 を二次イオン質量分析装置 (SIMS) に載置し、Ga イオンを加速電圧 1 kV、照射量  $1 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> で SiO<sub>2</sub> 膜表面に照射した。ここで利用した SIMS は、一般に static SIMS と呼ばれるもので、試料表面の第 1 原子層や吸着層の計測に用いられるものである。この SIMS は電流密度  $10^{-5} \sim 10^{-3}$  mA/cm<sup>2</sup> のイオンを 0.5 ~ 5 keV のエネルギーで試料に照射するが、別の種類の SIMS には電流密度 1 ~ 100 mA/cm<sup>2</sup> のイオンを 5 ~ 30 keV のエネルギーで照射するものもある。後者の装置はイオン照射により試料表面をスパッタするため、SiO<sub>2</sub> 膜上への核形成に不適である。

- SiO<sub>2</sub> 膜表面への Ga イオン照射は、イオンビームの直径が SiO<sub>2</sub> 膜表面にて 100 Å となるようにイオン光学系で絞り込み、照射時間は約 1 秒とした。照射時間の制御は、イオン光学系に設けられたビーム・ディフレクタでイオン・ビームを偏向して行った。このようにして SiO<sub>2</sub> 膜表面に Ga 原子からなる核 5 3 を形成した後、Si 基板 1 0 0 を SIMS から取り出し、上述のシャワー・ヘッド炉に移して第 2 の工程に入る。このとき、炉内は不活性ガスである窒素 (N<sub>2</sub>) でパージされており、またアパーチャ・プレートは外されている。Si 基板をシャワー・ヘッド炉に載置した後、トリメチルガリウム (TMG) ガスを上部供給ラインから 10 sccm で、アンモニア (NH<sub>3</sub>) ガスを下部供給ラインから 2 ~ 5 SLM で夫々供給し、同時に Si 基板 1 0 0 をホルダから約 1000 °C に加熱する (図 5 B 参照)。後は、上述の第 2 の工程と同じである。

以上に述べたイオンビームで核を形成する方法では、static SIMSを利用したが、これと同じ電流量及びエネルギー（加速電圧）でイオン・ビームを照射できる装置であれば、他の装置を利用してもよい。また、イオン・ビームで核を形成する方法は第1の工程からシャワー・ヘッド炉で行う方法に比べ、

- 5 Si基板をイオン・ビーム照射装置からシャワー・ヘッド炉（又はこれに代わる結晶成長炉）に移す手間は掛かるが、核形成領域が任意に設定できる点や、シャワー・ヘッド炉のアパーチャ・プレートが不要な点（即ち、結晶成長炉の構成が簡素になる）点で有利である。

## 2. 半導体装置への応用

- 10 以下、総論にて説明した本発明の結晶成長技術を応用した半導体装置の製造方法を各実施例において詳細に説明する。なお、各実施例は半導体光素子の一つである半導体レーザ装置をモデルとして説明する。

### <実施例1>

- 本発明の半導体装置の一実施例を図7A及び図7Bにより説明する。図7Aに  
15 おいて、例えば(0001)C面を有するサファイア（ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ）単結晶基板1上に、GaNバッファ層2、n型GaN光導波層3まで有機金属気相成長法により結晶成長する。その後、図7Bに示した、ストライプ上の窓領域を少なくとも2つ設けた形状の絶縁膜マスク4のパターン（目開き部）40をリソグラフィーとエッチングにより形成する。このとき、絶縁膜マスクのストライプ方向を該サファイア基  
20 板1の(11-20)A面と平行な方向に設定しておく。次に、絶縁膜マスクパターン4で形成された2つの窓領域に対して、n型GaN光導波層5を選択成長し、中央に設けた絶縁膜マスク上において横方向に合体させて、平坦な一つの矩形状の光導波層とした後に、引き続いてAlGaN光分離閉じ込め層とGaN量子障壁層及びGaInN圧縮歪量子井戸層からなる圧縮歪多重量子井戸活性層6、p型GaN光導波  
25 層7、p型GaInNコンタクト層8を順次設ける。次に、リソグラフィーにより、絶縁膜マスク9を設けて、p側電極10とn側電極11のパターンを蒸着する。最後に、ストライプに垂直な方向に劈開して共振器面を切り出し、スクライプにより素子を分離して図7Aに示す素子縦断面（図7BのB-B'断面）を得る。

本実施例によると、絶縁膜マスクの幅と窓領域の幅を調節することにより、光

導波層 5 の上に設ける発光活性層の幅を  $5\text{ }\mu\text{m}$  以上に設定したときには利得導波型構造とすることができ、該発光活性層を  $1\sim 3\text{ }\mu\text{m}$  の範囲としたときには埋め込み BH 構造の屈折率導波型構造として設けることができた。本発明の手法では、選択成長用の絶縁膜マスク窓領域では従来と同程度の結晶欠陥密度  $10^9\sim 10^{11}/\text{cm}^2$  の範囲であるのに対し、絶縁膜マスク上ではホモエピタキシャル成長を実現でき結晶欠陥密度を  $10^4\sim 10^5/\text{cm}^2$  の範囲かそれよりも小さい範囲に低減できた。本素子構造では、電流狭窄は絶縁膜 9 で行っているが、活性層 6 の横方向に見た場合、さらに絶縁膜マスク上の活性層における中央領域とその外側の領域では内部光損失が大きく異なるので、レーザ光を損失によっても導波し伝搬領域を制限していることになる。本実施例における、BH 屈折率導波型構造の素子では、利得導波型構造よりも低閾値動作が達成でき、閾値電流は利得導波構造の素子よりも  $1/3\sim 1/4$  にまで低減できた。本素子は、従来のバルク成長により形成した素子よりも低閾値高効率でレーザ動作し、室温における発振波長は  $410\sim 430\text{ nm}$  の範囲であった。

15 また本実施例の変形例を図 7 C (図 7 B の B-B' 断面) により説明する。素子の作製工程や絶縁マスク 4 のパターン 40 は上述のそれと概ね同じであるが、p 型コンタクト層 8 まで成長した後、リソグラフィーとエッチングにより p 型光導波層 7 にリッジストライプを形成する。このとき、リッジストライプの底部幅を  $3\sim 7\text{ }\mu\text{m}$  の範囲とする。さらにリッジストライプの両側に埋込層 12 を形成する。この埋込層 12 は、絶縁膜を利用して選択成長させた n 型 Ga 電流狭窄層としても、誘電体絶縁膜そのもので形成してもよい。絶縁膜 9 を設けて電極 10、11 を形成する工程は上述のとおりであり、その結果として図 7 C に示す素子縦断面を得る。

図 7 C に示す構成では、発光活性層内における低欠陥密度で低光損失の中央領域にのみ電流を注入するリッジストライプ構造を有しているので、有効な電流注入と安定な屈折率分布を達成できる。このため図 7 A に示す BH 屈折率導波型構造と同等の閾値電流か或いはそれよりも低い値を得た。この素子は低閾値高効率でレーザ動作し、室温における発振波長は  $410\sim 430\text{ nm}$  の範囲であった。

< 実施例 2 >

本発明の半導体装置の他の実施例を図8A及び図8Bにより説明する。実施例1と同様に素子を作製するが、実施例1の導波路構造用絶縁膜マスクの他にダミーパターンも加えて、図8Bに示す絶縁膜マスク4のパターン（目開き部）40を形成する。このダミーパターン上に成長する結晶層と中央に設ける導波路用の結晶層が互いに合体しないように、絶縁膜マスク幅や間隔を設定しておく。ダミーパターン（両脇の目開き部）に成長した結晶層には電流を流さないように、絶縁膜9でカバーしておく。その他は、実施例1と同様のプロセスを経て、図8Aに示す素子縦断面（図8CのC-C'断面）を得る。

本実施例では、実施例1の導波路構造に対して、ダミーとなる結晶層を設けることにより、中央の導波路を形成する結晶層の品質や形状を向上させた。ダミーパターンの外側における結晶成長条件には、あまり影響を受けずに、異常成長や成長速度の不安定さを解消して、平坦で平滑な側面や上面を有する矩形状の光導波路を形成できた。これにより、より低損失でレーザ光を導波できるようになり、さらに低閾値で高効率で動作させることができた。この結果、実施例1より少なくとも閾値電流を2/3から1/2の範囲に低減することが可能であった。本素子は、室温において発振波長410～430nmの範囲でレーザ動作した。

図8Cには、本実施例の変形例を断面図で示す（図8BのC-C'断面）。素子の作製工程は概ね図8Aの場合と同じであるが、層8まで形成した後、図7Cに示した素子と同様に埋込層（例えば、電流狭窄層）12を設ける点異なる。さらに、ダミーパターンに成長した結晶層には電流を流さないように、絶縁膜9でカバーする。図8Cに示す素子を図7Cのそれと比較すると、中央の導波路を形成する結晶層の品質や形状を向上させることができ、図7Cの素子より少なくとも閾値電流を2/3から1/2の範囲に低減できた。本素子は、室温において発振波長410～430nmの範囲でレーザ動作した。

### 25 <実施例3>

本発明の半導体素子の他の実施例を図9A及び図9Bにより説明する（ここで、図9Aは図9BのD-D'断面）。素子の形成は実施例2における図8Cと同じ結晶成長で行うが、絶縁マスク4のパターン（目開き部）40は図9Bに示すようにストライプ状ではなく、周期的な長形状の窓領域を2次元的に配列したも

のとする。本実施例では、実施例4に比較して、中央の導波路における発光活性層6の結晶欠陥密度をさらに低減した。レーザ光を導波するストライプ構造は、中央の絶縁膜マスク上に相当する活性層中央領域に形成して電流狭窄を行うが、発光活性層全体において結晶欠陥密度は小さいことが望ましい。このため、活性層全体に対して、ホモエピタキシャル成長できる領域の割合を大きくするのが有効であり、中央の導波路構造を作製するにあたっては、選択成長用の絶縁膜マスクにおいて長形状の窓領域が占める割合をできるだけ小さくしていくことにより対応できる。本素子では、図8Cの素子よりも相対的に発光活性層や光導波層の結晶欠陥を低減することができたので、低閾値高効率動作をさらに図ることが可能であり、閾値電流も $1/2$ から $1/3$ に低減できた。本素子は、室温において発振波長 $410\sim 430\text{ nm}$ の範囲でレーザ動作した。

本実施例の変形例を図9Cにより説明する。この例では、素子のD-D'断面は図9Aに準じるものの、絶縁膜マスク4のパターン40が異なる。即ち、結晶のダミー成長に係る両端の列のパターン（目開き部）は長方形に形成されるが、中央の導波路構造に対応する選択成長用のパターン（目開き部）は正六角形状に形成される。

ここで目開き部の形状について簡単に説明する。本実施例では、下地となる結晶領域の表面を露出させるために絶縁膜4に形成される目開き部（又は窓領域とも呼ぶ）の形状を正方形や長方形を含む四角形とするか、或いは正六角形を含む六角形の形状にして周期的に設けている。これにより、互いに隣接する目開き部から絶縁膜上にホモエピタキシャル成長してきた結晶層が当該絶縁膜上で容易に合体して一つの光導波層や発光活性層を形作る。特に六方晶系Wurtzite構造のIII-V族半導体である窒化物半導体材料（Nitride Semiconductor materials）は、個々の目開き部内において、六角柱状の形状を保ってエピタキシャル成長する。従って絶縁膜上でのホモエピタキシャル成長が始まる界面も六角柱の側面として形成される。

図9Cに示す絶縁膜マスク4では、六方晶系の結晶が成長する性質を反映して、正六角形状の目開き部（窓領域）に成長した結晶層が互いに合体し易くなり、当該合体部が結晶欠陥を取り込む割合が格段に減少する。このため、中央の導波路

構造を形成する光導波層や発光活性層の結晶欠陥密度が図 9 B の絶縁膜マスクを採用した素子より小さくなり、その結果、低閾値高効率動作が可能となり、閾値電流も  $2/3$  から  $1/2$  の範囲に低減できた。本素子も、室温において発振波長  $410 \sim 430 \text{ nm}$  の範囲でレーザ動作した。

#### 5 <実施例 4>

本発明の他実施例を図 10 A 及び図 10 B により説明する。素子の作製は実施例 2 に準じるが、図 10 B に示すように、中央部の導波路構造を横に並べてアレイ状に形成するための絶縁膜マスク 4 のパターン 40 を設けておく。これにより、

10 実施例 2 の中央部導波路を並列にしたストライプを形成し、フェーズド・アレイ導波路構造を作製する。図 10 A は図 10 B の E-E' 断面を示す。

本実施例では、中央部 3 つの導波路構造に伝搬したレーザ光は、位相整合条件を満たすことで基本モードとして外部に出力させることが可能であった。この結果、実施例 1 乃至 3 の場合よりも高出力動作を実現し、実施例 2 で得られた最高光出力より少なくとも 3 ～ 5 倍の高出力を可能とした。本素子は、室温において

15 発振波長  $410 \sim 430 \text{ nm}$  の範囲でレーザ動作した。

#### <実施例 5>

本発明の他実施例を図 11 A 及び図 11 B により説明する。素子の作製は実施例 1 にほぼ準じるが、まず基板 1 上に例えば GaN バッファ層 2、アンドープ GaN 層 13、

20 アンドープ GaInN/AlGaInN - DBR 構造高反射膜 14 (DBR = Distributed Bragg Reflector), n 型 GaN 光導波層 3 を結晶成長する。さらに、図 11 B に示すように、正六角形状の絶縁膜マスクと窓領域をその周辺に設けておく。次に、実施例 1 と同様にして層 8 まで形成した後引き続いてアンドープ GaInN/AlGaInN - DBR 構造高反射膜 15 を選択成長する。DBR 構造高反射膜 15 は DBR 構造高反射膜 14 と同様、複数の GaInN 層と AlGaInN 層とを  
25 交互に積層して成る積層構造を有する。

本実施例のように、垂直共振器構造 (定義は後述する) を有する半導体レーザ素子を作製する場合、DBR 構造高反射膜 14 と 15 とで、GaInN 層及び AlGaInN 層の少なくとも一方の元素組成比 (Ga : In や Al : Ga) を変えることによりそれぞれの積層構造全体は反射率が異なるようにすることが望まし

い。例えばDBR構造高反射膜15上面をレーザ出射端面とする本実施例では、DBR構造高反射膜15の反射率をDBR構造高反射膜14のそれより低くすることが望ましい。また、DBR構造高反射膜14は、活性層6を歪み量子井戸構造や歪超格子構造とする場合、基板側に設けられたバッファ層2と活性層6との  
5 応力補償に利用することもできる。

再び半導体レーザ素子作製プロセスの説明に戻る。

層15と層8及び層7をエッチング除去してリッジストライプを形成した後に、層12を埋め込み、絶縁膜9を形成する。上部のDBR構造高反射膜15は、絶縁膜9を設けた後に、誘電体DBR構造高反射膜として設け、エッチングして図  
10 11Aのように形成する。その後、p側電極とn側電極を蒸着して、ストライプに垂直な方向に劈開して共振器面を切り出し、スクライプにより素子を分離して図11Aに示す素子縦断面を得る（図11BのF-F'断面）。

本実施例では、上面が平坦で平滑な正六角形状の結晶層により中央の絶縁膜マスク上に形成する導波路を形成でき、その光導波層上に発光活性層を設けること  
15 により、面発光用の垂直共振器構造（基板1の主面に対し略垂直方向に形成されたレーザ発振のための共振器構造）が作製できた。本実施例が示す半導体レーザ素子は、基板1の主面に対し略平行にレーザ発振のための共振器構造を形成した前述の実施例1乃至4の半導体レーザ素子と構成が異なり、レーザ光を基板1主面に直交させるように発振するという機能的な特徴を有するものである。本素子  
20 では、DBR構造高反射膜によって、端面（DBR構造高反射膜15の上面）の反射率を95～99%以上の高い値に安定に設定でき、実施例1から4に示した素子（活性層側面にレーザで射端面を有する）と比較すると、最も閾値電流を小さくできた。実施例3の素子に比べて、少なくとも閾値電流を1/10から1/30に低減することが可能であった。本素子は、室温において発振波長410～  
25 430nmの範囲でレーザ動作した。

#### <実施例6>

本発明の他実施例を説明する。本実施例では、サファイア（ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ）基板の代わりに、基板1を六方晶系Wurtzite構造であり基板面方位が(0001)C面であるn型の炭化珪素（ $\alpha\text{-SiC}$ ）として、その上にn型GaN バッファ層を設けて、その

後実施例 1 から 7 までの素子構造を同様にして作製し、それぞれの素子断面を得た。

本実施例によると、基板が導電性を有しているので、n 側電極を基板裏面に蒸着して、結晶成長した接合のある面を下にして、マウント実装することが可能であった。即ち、基板上面の p 側電極から窒化物半導体を経由して、基板下面の n 側電極の方へと電流を通すことができた。これにより、放熱性を格段に向上させることができた。本実施例では、他の実施例よりも高い温度で動作するレーザ素子を得た。本素子は、室温において発振波長 410～430 nm の範囲でレーザ動作した。

#### 10 <実施例 7>

本発明の実施例を図 12A 及び図 12B により説明する。本実施例は、実施例 1 乃至 4 で説明した半導体装置と形状は似ているが、活性層の幅を広く取るに好適な構成を開示する。

図 12A において、例えば(0001)C 面を有するサファイア( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) 単結晶  
15 基板 1 上に、GaN バッファ層 2、n 型 GaN 光導波層 3 まで有機金属気相成長法により結晶成長する。その後、格子状に設けた絶縁膜マスク 4 の四角形窓領域パターン 40 をリソグラフィとエッチングにより形成する。このとき、格子状窓領域を設けた絶縁膜マスク 4 の長手方向を該  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  基板 1 の(11-20)A面と垂直な方向に設定しておく。次に、n 型 GaN 光導波層 5 を選択成長し横方向に合体して  
20 平坦な一つの光導波層となるまで結晶成長を持続させ、その後に引き続いて AlGaIn 光分離閉じ込め層と GaN 量子障壁層及び GaInN 量子井戸層からなる圧縮歪多重量子井戸活性層 6、p 型 GaN 光導波層 7 を順次設ける。次に、リソグラフィにより、絶縁膜マスク 8 を設ける。さらに、p 型電極 10 と n 型電極 11 のパターンを蒸着する。最後に、導波路ストライプに垂直方向に劈開して共振器面を切り出し、スクライブにより素子を分離して図 12A に示す素子縦断面(図 12B の G-G' 断面)を得る。

本実施例によると、格子状からなる絶縁膜マスク全幅を広くして発光活性層を 5  $\mu\text{m}$  以上に設定することにより横利得導波型の導波路構造となり、該絶縁膜マスク全幅を狭くして発光活性層を 1～3  $\mu\text{m}$  の範囲とすることにより屈折率導波



型のBH構造を導波路構造として設けることができた。本手法では、3次元的な核生成の密度を高め、横方向への結晶層の合体を促進させるため、平坦で平滑な上面を有した光導波層5をまず形成させることが可能であった。選択成長の引き続きにより、光導波層5の平坦な上面に、バルク成長で作製するよりも平坦で高品質な結晶層からなる発光活性層と上部導波路層を形成できるので、低光損失の光導波路構造を達成することができた。本素子は、従来のバルク成長により形成した素子よりも低閾値でレーザ発振し、室温における発振波長410～430nmの範囲であった。

#### <実施例8>

- 10 本発明の他の実施例を図13A及び図13Bにより説明する。素子の作製は実施例7に準じるが、図13Bに示す絶縁膜マスク4の四角形の窓領域パターン（目開き部）40を列によって四角形を互い違いに設けておくところが異なる。
- 本実施例の絶縁膜マスク4のように、目開き部40のパターン列によって一列ごとに半周期パターンをずらすことによって、隣接する目開き部の端部から夫々
- 15 絶縁膜上に向けてホモエピタキシャル成長する結晶層の合体を促進させ、一様且つ平坦な半導体層を形成できる。更に目開き部を微細化することでパターン領域間の幅の大きく取ることにより、平坦且つ好ましい形状のホモエピタキシャル成長層の面積を拡げることができる。

- 本実施例によると、実施例7よりも平坦で平滑な上面を有した光導波層5を得
- 20 ることができ、さらにその上に平坦で高品質な結晶層からなる発光活性層と上部導波路層を設けたBH導波路構造を形成できた。この結果、実施例1より少なくとも閾値電流を半分以上に低減することが可能であった。

- 一方、本発明の変形例を図13Cにより説明する。この例では、絶縁膜マスク4の個々の窓領域パターンを正六角形とした点が異なる。これにより、正六角形の絶縁膜マスク窓領域において正六角形状の結晶層を選択成長させ、列によって
- 25 互い違いに結晶層を設けることにより、個々の結晶層を容易に合体させ、平坦な一つの光導波層を形成するようにした。この結果、図13Bに示す絶縁膜マスクを用いる場合よりも平坦で平滑な上面を有した光導波層5を得ることができ、さらにその上に平坦で高品質な結晶層からなる発光活性層と上部導波路層を設けた

BH導波路構造を形成できた。この結果、実施例7より少なくとも閾値電流を1/4以下に低減することが可能であった。

なお、図13Aは図13B又は図13CのH-H'断面を示す。

#### <実施例9>

- 5 本発明の他実施例を図14A及び図14Bにより説明する。素子の作製は実施例8に準じるが、図14Bに示すように、絶縁膜マスク4の両端の列を選択成長のダミーパターンとして設けておく。このダミーパターンの列と中央部3列のパターン上に設けた結晶層は、互いに合体させないように、ダミーパターンと中央部パターンの間隔を離しておく。このとき、中央部3列パターン上の光導波層5
- 10 を合体させ、その上に設ける層6を一つの発光活性層構造とする。ダミーパターンに成長した結晶層には電流を流さないように、絶縁膜でカバーしておく。その他は、全く実施例3と同様のプロセスを経て、図14Aに示す素子縦断面(図14BのJ-J'断面)を得る。

- 本実施例では、図13Cに示した絶縁膜マスクを採用した実施例8の素子より
- 15 も平坦で平滑な上面を有した光導波層5を得ることができ、さらにその上に平坦で高品質な結晶層からなる発光活性層と上部導波路層を設けることができた。この結果、図13Cに示した絶縁膜マスクを採用した実施例8の素子より少なくとも閾値電流を2/3から1/2の範囲に低減することが可能であった。

#### <実施例10>

- 20 本発明の他実施例を図15A及び図15Bにより説明する。素子の作製工程は実施例9に準じるが、図15Bに示すように、絶縁膜マスク4の両端の列を選択成長用のダミーパターンとして設けておく。また、中央部3列のパターン上に設けた結晶層において、光導波層5を互いに合体させずに発光活性層を横方向に列同志ではつなげないようにし、列内では個々の窓領域に成長した光導波層5を合
- 25 体させつなげるように、絶縁膜マスクパターン間隔を調節する。これにより、各列において結晶層がつながったストライプを形成し、フェーズド・アレーにした導波路構造を作製する。両端列のダミーパターンに成長した結晶層には、電流が生じないように絶縁膜でカバーした。図15Aは、図15BのK-K'断面を示す。

本実施例では、中央部 3 つの列の導波路は位相整合条件を満たした基本モード動作が可能であった。この結果、実施例 7 乃至 9 の場合よりも高出力動作を実現し、実施例 9 で得られた最高光出力より少なくとも 3 倍以上の高出力を可能とした。また、絶縁膜マスクのパターン幅を狭くして、ストライプ方向とは垂直な横

5 方向にも量子化させた量子細線として設け、これを横方向にアレー状に並べることができた。

本実施例の変形例を図 1 5 C により説明する。素子の作製は図 1 5 A の場合に準ずるが、絶縁膜マスク 4 の中央部 3 列のパターン上に設けた個々の結晶層 5 乃至 7 は、互いに合体させない点異なる。これにより、レーザ発振のための共振

10 器長方向（図 1 5 B における上下方向）に延伸した結晶層が全くつながらない（換言すれば、独立した）3 本の微小導波路を平行させて形成できる。この微小導波路の幅をある程度狭くすると、この導波路に注入されるキャリアは共振器長に垂直な方向に量子化される。また、両端の個々のダミーパターンに成長した結晶層には電流を流さないように絶縁膜でカバーした。

図 1 5 C の素子では、中央部 3 つの列を構成する個々の窓領域の導波路構造は、個々の基板面に垂直な光導波層により、多重反射共振器面を形成している。これにより、図 1 5 A の素子には見られない、線幅の狭い縦単一モード動作が可能であった。また、図 1 5 C の素子はフェーズド・アレーを構成し、位相整合条件を満たした基本モード動作であった。この結果、図 1 5 A の素子と同様に、実施例

20 9 において得られた最高光出力より少なくとも 3 倍以上の高出力を可能とした。また、絶縁膜マスク 4 のパターン幅を狭くして（即ち、目開き部 4 0 の面積を小さくして）、共振器長方向に垂直な方向にも個々の結晶層 5 乃至 7 を絶縁膜 9 で分断することで、共振器長方向にも量子化させた量子箱が形成できる。この場合、複数の量子箱が基板 1 に対して 2 次元的に（格子状に）配列された素子が実現で

25 きる。

#### <実施例 1 1>

本実施例乃至実施例 1 4 で述べる半導体装置の構成では、結晶構造を有する領域（例えば、基板）の上部に非晶質の絶縁層を複数段設ける技術思想に基づくものである。いずれの絶縁層にも目開き部を設け、絶縁層の段数分だけ上述の窒化

物半導体層の選択成長を繰り返す。ここで絶縁層の目開き部の位置は交互にずらし、例えば上から見てx段目の絶縁層の目開き部がx+1段目の絶縁層により遮られるように配置することが望ましい。このような選択成長を繰り返すことで、最上部の絶縁層上に形成される窒化物半導体層中に生じる結晶欠陥密度を激減させるのが、この技術思想の目的である。

本実施例乃至実施例14では、結晶基板上に絶縁層を2段設け、2段目の絶縁層上に形成された窒化物半導体層に光学的領域を形成した半導体レーザ素子について説明するが、絶縁層の段数、即ち選択成長の繰り返し回数は2段以上でもよい。即ち、絶縁層の段数は光学的領域又はスイッチングされるキャリアの流れる領域に要請される結晶の品質と、製造工程数に依存する生産コストとの釣り合いから決められる。

本実施例乃至実施例14で論じる半導体レーザ素子は、基板上部に2段の絶縁膜マスクを設け、窒化物半導体の結晶からなる層を2段階の選択成長で形成することにより、光学的領域（例えば、光導波路層）の結晶転位密度を格段に低減するものである。即ち、1段目の絶縁膜マスクでホモエピタキシャル成長される結晶層の転位密度が $10^4 \sim 10^5 / \text{cm}^2$  範囲とすると、2段目の絶縁膜マスクでホモエピタキシャル成長される結晶層の転位密度は $10^3 \sim 10^4 / \text{cm}^2$  の範囲に低減される。この結晶転位密度は、既に実用化されている半導体レーザ素子、即ち窒化物半導体以外のIII-V族半導体材料（例えば、GaAs、InP）からなる基板上に作製した素子の光学的領域に見られる転位密度とほぼ同レベルである。このような光導波路層における欠陥密度の低減は、光散乱による損失や深い準位による光吸収及びキャリアトラップによる利得損失を軽減するので、半導体レーザ素子の低閾値高効率動作をもたらす。従って、2段階以上の選択成長により低欠陥密度の高品質光導波路を形成することで、例えば基本横モード制御の屈折率導波構造における内部光損失を低減した低閾値高効率で動作する半導体レーザ素子を実現できる。

さて、図16A及び図16Bを参照して本実施例の半導体レーザ素子を説明する。

先ず、サファイア( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )単結晶基板1の(0001)C面上に、図16Bに示

す2つのストライプ状の開口部なる目開き部40を有する絶縁膜マスク4を形成する。絶縁膜マスク4のストライプは、サファイア基板1の(11-20)A面に平行に延伸するように形成される。次に、GaN バッファ層22、n型GaN 光導波層23まで有機金属気相成長法により第一段階の選択成長を行う。この際、n型GaN 5 層23は2本のストライプ状開口部(目開き部)40に結晶成長し、中央部の絶縁膜マスク上で横方向にホモエピタキシャル成長して合体することにより、一つの結晶層を形成している。

その後、n型GaN層23上面に2段目の絶縁膜マスク41を形成する。絶縁膜マスク41には、絶縁膜マスク4の中央部(即ち、2本のストライプ状の目開き部40に挟まれたマスキング領域)上部に、ストライプ状開口部として目開き部42が形成されている。この目開き部42のストライプは、絶縁膜マスク4の目開き部40のストライプに略平行に延伸するため、絶縁膜マスク41上面から見ると目開き部40は絶縁膜マスク41により覆われている。この絶縁膜マスク41により第二段階の選択成長を行うことにより、n型GaN 光導波層5、AlGaIn 15 光分離閉じ込め層とGaIn 量子障壁層及びGaInN 圧縮歪量子井戸層からなる圧縮歪多重量子井戸活性層6、p型GaInN 光導波層7、p型GaInN コンタクト層8を順次設ける。次に、リソグラフィにより絶縁膜9を設けて、p側電極10とn側電極11を蒸着する。最後に、絶縁膜マスクのストライプに垂直な方向に劈開して共振器面を切り出し、スクライブにより素子を分離して図16Aに示す素子縦断面20 (図16BのL-L'断面)を得る。即ち、この半導体素子は絶縁膜マスク41に形成された目開き部42のストライプ方向にレーザ光を発振する共振器構造を有する。

本実施例では、絶縁膜マスク4による選択成長で得られた低結晶欠陥密度の半導体層23を土台として、この上に絶縁膜マスク41を設け、これによる選択成長でレーザ発振のための導波路構造を形成することで、当該導波路構造における光損失を実施例1乃至10の素子のそれに比べて低減することができた。即ち、基板上に形成した絶縁膜マスク4上でホモエピタキシャル成長させた窒化物半導体層(GaN層)23の結晶欠陥密度が $10^4 \sim 10^5 / \text{cm}^2$ のレベルであったのに対し、このホモエピタキシャル成長で形成したGaN層23を土台に、絶

縁膜マスク 4 1 上でホモエピタキシャル成長させた窒化物半導体層 5 ~ 8 の結晶欠陥密度は  $10^3 \sim 10^4 / \text{cm}^2$  のレベルに低減できた。

従って、窒化物半導体層 5 ~ 7 により光学的領域を形成することにより、この領域（発光活性層及び光導波層）における結晶欠陥による光散乱損失や、領域内  
5 の深い準位に起因した光吸収やキャリアトラップに基づく利得損失等に起因する内部光損失を格段に下げることが可能となった。また絶縁膜マスク 4 1 の窓領域幅（目開き部 4 2 の寸法）の調節により光導波層 5 の幅を制御することができ、これにより光導波層 6 の上に設ける発光活性層 6 の幅を  $5 \mu\text{m}$  以上に設定して利得導波型構造を構成することも、また発光活性層 6 の幅を  $1 \sim 3 \mu\text{m}$  の範囲に設  
10 定して実屈折率差で導波する BH ストライプ構造の屈折率導波型構造を構成することもできる。本実施例における BH ストライプ屈折率導波型構造の素子では、利得導波型構造よりも低閾値動作が達成でき、閾値電流は利得導波構造の素子よりも  $1/3 \sim 1/4$  にまで低減できた。本素子は、従来のバルク成長により形成した素子よりも低閾値高効率でレーザ動作し、室温における発振波長は  $410 \sim 43$   
15  $0 \text{ nm}$  の範囲であった。

本実施例の変形例を図 1 6 C により説明する。素子の作製は、上述の図 1 6 A の場合と同じであるが、層 8 まで成長した後に、絶縁膜を利用したエッチングにより図 1 6 C に示すように層 7 及び 8 にリッジストライプ状に加工する。リッジストライプの底部幅は  $2 \sim 9 \mu\text{m}$  の範囲に設定する。さらに、絶縁膜を利用して  
20 リッジストライプの両側に埋込層 1 2 を形成する。埋込層 1 2 は、選択成長による n 型 GaN 電流狭窄層としても、誘電体絶縁膜を埋め込んだ層としてもよい。絶縁膜マスク 4, 4 1 の仕様は図 1 6 A の素子と同じであり、埋込層 1 2 は目開き部 4 2 のストライプと略平行に延伸したストライプとして形成される。なお、図 1 6 C は図 1 6 B の L-L' 断面を示す。

25 図 1 6 C の素子では、発光活性層 6 横方向において、リッジストライプ幅にのみ有効に電流が注入でき、複素屈折率差を設けた屈折率導波が達成できる。また、発光活性層 6 に注入されるキャリアの流れは、目開き部 4 2 に加えて埋込層 1 2 の間隙でも制限されるため、発光活性層 6 の所望の領域にキャリアを効率よく注入でき、発光効率を上げられる。本素子は、図 1 6 A の素子の BH ストライプ構

造とはほぼ同程度に低閾値でかつ高効率でレーザ動作し、室温における発振波長は 410～430 nm の範囲であった。

#### <実施例 12>

本発明の他実施例を図 17 A 及び図 17 B により説明する。実施例 11 と同様  
5 に素子を作製するが、n 型 GaN 層 23 まで設けた後、図 17 A に示す絶縁膜マスク 41 に選択成長時のダミーパターンを両側に 2 本加える。3 本のストライプからなる目開き部 42 の間隔は、絶縁膜マスク 41 の中央に位置する開口部（即ち、目開き部）で形成される導波路構造とダミーパターン上に設けた結晶層が互いに合体させないように設定する。また、ダミーパターンに成長した結晶層には  
10 電流を流さないように、絶縁膜 9 でカバーしておく。その他は、全く実施例 11 と同様のプロセスにより、図 17 A に示す素子縦断面（図 17 B の M-M' 断面）を得る。

本実施例によると、中央部の導波路構造においては異常成長を回避して結晶性や形状を改善し、より平坦で平滑な矩形状の BH ストライプ構造を形成できた。  
15 これにより、より低損失でレーザ光を導波できるようになり、実施例 11 より少なくとも閾値電流を  $2/3$  から  $1/2$  の範囲に低減することが可能であった。本素子は、室温において発振波長 410～430 nm の範囲でレーザ動作した。

本実施例の変形例を図 17 C により説明する。この素子は、図 16 C の素子と図 17 A の素子を折衷したものである。即ち、本実施例にて p 型 GaN 光導波層 7  
20 及び p 型 GaInN コンタクト層 8 をリッジストライプ状に加工し、このリッジストライプ部の両側に埋込層 12 を形成することで図 17 C に示す縦断面構造を有する半導体レーザ素子を得る。

図 17 C の素子では、p 型 GaN 光導波層 7 の中央に位置するリッジストライプ構造において実施例 11 よりも結晶性や形状を改善した導波路構造を形成できた。  
25 これにより、さらに低損失でレーザ光を導波できるようになり、図 16 C に示す素子より少なくとも閾値電流を  $2/3$  から  $1/2$  の範囲に低減することが可能であった。本素子は、室温において発振波長 410～430 nm の範囲でレーザ動作した。

#### <実施例 13>

本発明の他実施例を図 1 8 A 及び図 1 8 B により説明する。実施例 1 1 の図 1 6 C の場合と同様に素子を作製するが、層 3 と 4 を設ける前に、図 1 8 B に示すように、目開き部 4 0 としてストライプ状の開口部を少なくとも 3 つ形成した選択成長用の絶縁膜マスク 4 を設けておく。層 4 の上には、絶縁膜マスク 4 の目開き部（開口部） 4 0 をちょうど覆うようにして絶縁膜マスク 4 1 を設け、絶縁膜マスク 4 1 の目開き部（開口部） 4 2 は絶縁膜マスク 4 のパターン上（即ち、目開き部 4 0 に挟まれた領域）にくるように形成する。2 段階の選択成長により、絶縁膜を利用して 2 段階で結晶欠陥の導入を抑制することが可能である。次に、絶縁膜マスク 4 1 の上において、結晶層を合体させて光導波層 5 を形成した後は、  
10 実施例 1 1 と全く同様にして図 1 8 A に示す素子縦断面（図 1 8 B の N-N' 断面）を得る。

本実施例では、実施例 1 1 及び 1 2 の素子よりも光導波層 5, 7 や発光活性層 6 における結晶欠陥密度を低減でき、内部光損失を小さくすることが可能であった。これにより、図 1 6 C や図 1 7 C に示す素子に比べて閾値電流を 1/2 程度に  
15 まで低減できた。本素子は、室温において発振波長 4 1 0 ~ 4 3 0 nm の範囲でレーザ動作した。

本実施例の変形例を図 1 8 C により説明する。この素子は、図 1 7 C の素子と図 1 8 A の素子を折衷したものである。即ち、絶縁膜マスク 4 1 のストライプ状の目開き部 4 2 にダミーパターンが加えられている。

20 図 1 8 C の素子では、p 型 GaN 光導波層 7 の中央に位置するリッジストライプ構造において図 1 8 A の素子よりも結晶性や形状を改善した導波路構造を形成できた。これにより、さらに低損失でレーザ光を導波できるようになり、図 1 8 A の素子より少なくとも閾値電流を 2/3 から 1/2 の範囲に低減することが可能であった。本素子は、室温において発振波長 4 1 0 ~ 4 3 0 nm の範囲でレーザ動作  
25 した。

#### < 実施例 1 4 >

本発明の他実施例を説明する。素子の作製は実施例 1 1 乃至 1 3 に記載のいずれかに準ずるが、サファイア（ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ）基板の代わりに、基板 1 に六方晶系 Wurtzite 構造であり基板面方位（0001）C 面の n 型炭化珪素（ $\alpha\text{-SiC}$ ）を用いる。



その上にn型GaN バッファ層を設けて、実施例11乃至13に記載のいずれの素子構造を同様にして作製し、図16A-16C乃至図18A-18Cに示す素子を得た。

本実施例によると、基板が導電性を有しているので、n側電極を基板裏面に蒸着して、結晶成長した接合のある面を下にヒートシンクにマウント実装することが可能であり、基板上面のp側電極から窒化物半導体を経由して、基板下面のn側電極の方へと電流を通すことができた。さらにSiC基板の熱伝導度はサファイア基板よりも大きい値を有しており、放熱性に優れている。これらにより、熱放散性を格段に向上させることができた。本実施例では、他の実施例よりも高い温度で動作するレーザ素子を得た。本素子は、室温において発振波長410〜430nmの範囲でレーザ動作した。

#### <まとめ>

以上、実施例1乃至14にて論じた本発明の半導体光素子について、以下に知見をまとめる。

15 いずれの実施例においても、結晶構造を有する第1領域上に非晶質構造の絶縁性材料からなる第2領域を設ける第1工程と、この第2領域には下地となる第1領域を露出するための目開き部を形成する第2工程、更に第2領域上に、例えば第2領域を覆うように窒化物半導体材料の結晶からなる第3領域を形成する第3工程をこの順に実行して素子を作製している。この素子作製の基本プロセスは、  
20 第3領域を形成するための結晶成長を、その結晶成長の核が形成される領域を第2領域に設けた目開き部に制限して行う本発明の技術思想に基づくものである。即ち、核生成領域を目開き部の底部で露見する第1領域の表面に限定し、ここにおける核生成密度を高め、且つ第2領域上での核生成を抑止する。後者の意義は、結晶成長に関する結論3の議論を参照されたい。

25 実施例では、第1領域として六方晶系の結晶構造を有するサファイア基板、炭化珪素基板、又はいずれかの基板の(0001)結晶面上にエピタキシャル成長した窒化物半導体層を用い、その(0001)結晶面上に第2領域を形成し、さらに第2領域の上面(即ち、目開き部を除く部分)を2次元的に覆うように成長した第3領域の窒化物半導体結晶(GaN層)及びその上部にエピタキシャル成長させた組成

- の異なる窒化物半導体結晶 (AlGaInN) により光学的領域を形成している。
- 第1領域には立方晶系の一つであるZinc Blende 構造を有するGaAs, InP, InAs, GaSb, GaP, GaAsP, 又はGaInAs等からなる基板を用い、当該基板又はその上にエピタキシャル成長した窒化物半導体層の(111) 結
- 5 晶面上に第2領域を形成しても同様の素子が得られる。ここで特筆すべきは、六方晶系の結晶構造を有するサファイア基板又は炭化珪素を用い、その(0001)結晶面上に窒化物半導体層をヘテロエピタキシャル成長させて(又は、バルク成長で)光学的領域を形成する従来の半導体光素子において、当該光学的領域に生じる結晶欠陥密度が $10^8 \sim 10^{11} / \text{cm}^2$ の範囲であるのに対し、本発明による
- 10 半導体光素子においては、六方晶系又は立方晶系のいずれの結晶構造を有する基板を採用しても、光学的領域の $10^4 \sim 10^5 / \text{cm}^2$ の範囲又はそれ以下に低減できることである。さらに実施例11乃至14に示す、非晶質構造の絶縁性材料からなる領域上に形成した窒化物半導体層を第1領域とする手法では、第2領域上面(即ち、目開き部を除く部分)に形成される第3領域又はその上部に形成
- 15 される光学的領域の結晶欠陥密度は $10^3 \sim 10^4 / \text{cm}^2$ の範囲又はそれ以下に低減できる。

本発明の半導体光素子では、上述のように光学的領域(例えば、光導波層)を欠陥密度の低い、高品質の窒化物半導体結晶で形成できるため、この光学的領域における光損失(欠陥密度に概ね比例する)の低減が図れる。即ち、光学的領域

20 に結晶欠陥が生じると、これによる光散乱損失、深い準位による光吸収、及びキャリアトラップのため、当該光学的領域における利得損失を招く。本発明は、このような光学的領域での利得損失を抑制し、当該光学的領域に生ずる内部光損失を格段に下げるものであるため、当該光学的領域における光学利得を向上してレーザ発振の低閾値動作を可能とする。

- 25 一方、本発明の半導体光素子では第3の領域は第2の領域上で矩形状に成長し且つその成長面は略平坦となる。このため、電流狭窄層で活性層横方向(共振器長に対し垂直方向)に利得分布を形成する利得導波型や活性層横方向に屈折率差を設けて基本横モードを安定に導波する屈折率導波型の共振器を構成するリッジストライプ構造やBHストライプ構造を窒化物半導体により平滑な形状で実現で

きる。

以上に述べた、本発明の半導体光素子にて初めて実現される光学的領域の結晶欠陥低減と平滑な矩形構造は、例えば半導体レーザ素子の性能として、レーザ発振のための閾値電流を少なくとも従来素子の1/2 以下に低減し、内部量子効率を  
5 少なくとも従来素子の2 倍以上に向上させた。本発明者が様々な素子構成で確認する範囲では、閾値電流は最良で従来素子の1/8 迄に低減できた。このような性能向上は、半導体レーザ素子の低閾値高効率動作に重要である。

さらに第2の領域に設ける目開き部の形状により基本横モードでの高出力動作を達成できるフェーズド・アレイ構造や、閾値電流の低減に好適な面発光型垂直  
10 共振器構造を実現できる。前者においては、個々の絶縁膜マスク窓領域に形成した導波路構造を多重反射共振器とすることにより、縦単一モード動作が達成できる。実施例1 1乃至1 4に示す構成の素子においては、絶縁膜マスク窓領域幅の設計によって、活性層横方向に実屈折率差を設けたBHストライプ屈折率導波構造や、エッチング加工により複素屈折率差を設けたリッジストライプ屈折率導波  
15 構造を作製することにより、レーザ発振のための閾値電流は利得導波構造を有する従来の素子よりも1/3 ～1/4 にまで低減できた。

なお、各実施例の素子における室温の発振波長は、4 1 0～4 3 0 nmの範囲で青紫色波長域としたが、光学的領域を構成する窒化物半導体層の組成の設定により、6 0 0 nm以下の緑色から紫外光までの発光が可能となる。この手法につ  
20 いては、従来技術で列挙した文献を参照されたい。

#### 産業上の利用可能性

本発明による半導体材料及びその製造方法においては、窒化物半導体又は六方晶系の結晶構造を有するIII - V族化合物半導体の結晶をその欠陥密度を $10^7$  /cm<sup>2</sup> 以下に抑制して成長するに好適な基体を提供される。従って、立方晶系の  
25 結晶構造を有するIII - V族化合物半導体で既に実用化されている半導体装置を窒化物半導体又は六方晶系の結晶構造を有するIII - V族化合物半導体の結晶で構成し、実用化することができる。

さらに本発明による半導体装置のうち、半導体光素子においては光学的領域における光損失やキャリア損失が低減できる。例えば、従来困難とされた窒化物半

導体からなる半導体レーザ素子による1000時間の連続発振(CW発振)が、本発明により可能となる。従って、本発明の半導体レーザ装置は、青緑色から青紫色に至る所謂短波長のレーザ光を用いた民生機器、例えば高精細DVD、高記録密度のMD、レーザ・ディスプレイの実用化を促進するという波及効果をも及ぼすものである。

## 請 求 の 範 囲

1. 構成元素として少なくとも窒素を含む化合物半導体の結晶からなる第1の領域と非晶質構造の絶縁体からなる第2の領域を有し、上記第1の領域の少なくとも一部は上記第2の領域上に成長されていることを特徴とする半導体材料。  
5
2. 上記第1の領域の上記第2の領域上に成長された部分の結晶中に存在する欠陥密度は  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  以下であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の半導体材料。
3. 上記第1の領域を構成する化合物半導体はIII族元素とV族元素から構成されていることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の半導体材料。  
10
4. 六方晶系の結晶構造を有する化合物半導体からなる第1の領域と非晶質構造の絶縁体からなる第2の領域を有し、上記第1の領域の少なくとも一部は上記第2の領域上に成長されていることを特徴とする半導体材料。
5. 上記第1の領域の上記第2の領域上に成長された部分の結晶中に存在する欠陥密度は  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  以下であることを特徴とする請求の範囲第4項に記載の半導体材料。  
15
6. 上記第1の領域を構成する化合物半導体はIII族元素とV族元素から構成されていることを特徴とする請求の範囲第4項に記載の半導体材料。
7. 非晶質構造の絶縁物表面において構成元素として少なくとも窒素を含む化合物半導体の結晶を成長させる工程を含むことを特徴とする半導体材料の製造方法。  
20
8. 上記絶縁物は六方晶系構造の結晶基板の上部に形成され、且つ目空き部を有することを特徴とする請求の範囲第7項記載の半導体材料の製造方法。
9. 非晶質構造の絶縁物表面においてIII族元素とV族元素から構成される化合物半導体の六方晶系構造の結晶を成長させる工程を含むことを特徴とする半導体材料の製造方法。  
25
10. 構成元素として少なくとも窒素を含む化合物半導体の結晶からなり、基板状に形成されていることを特徴とする半導体材料。
11. 上記化合物半導体の結晶中に存在する欠陥密度は  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  以下であ

ることを特徴とする請求の範囲第10項に記載の半導体材料。

12. 結晶構造を有する第1の領域と、該第1の領域上に形成された非晶質構造の絶縁性材料からなる第2の領域と、該第2の領域上に形成された窒素を含めて構成される化合物半導体の結晶からなる第3の領域を含み、上記第2の領域には目開き部が形成され、該目開き部にて上記第1の領域と上記第3の領域は接合されていることを特徴とする半導体装置。

13. 上記第3の領域は光学的領域を含み、該光学的領域は上記第1の領域の上部に形成されていることを特徴とする請求の範囲第12項に記載の半導体装置。

14. 上記光学的領域は、レーザ光発振のための共振器構造を有することを特徴とする請求の範囲第13項に記載の半導体装置。

15. 上記第3の領域は、禁制帯幅の異なる少なくとも2層の半導体層を積層して形成されていることを特徴とする請求の範囲第12項に記載の半導体装置。

16. 結晶構造を有する第1の領域と、該第1の領域上に形成された非晶質構造の絶縁性材料からなる第2の領域と、該第2の領域上に形成されたIII族元素とV族元素から構成される化合物半導体の六方晶系構造の結晶からなる第3の領域を含み、上記第2の領域には目開き部が形成され、該目開き部にて上記第1の領域と上記第3の領域は接合されていることを特徴とする半導体装置。

17. 上記第3の領域は光学的領域を含み、該光学的領域は上記第1の領域の上部に形成されていることを特徴とする請求の範囲第16項に記載の半導体装置。

18. 上記光学的領域は、レーザ光発振のための共振器構造を有することを特徴とする請求の範囲第17項に記載の半導体装置。

19. 上記第3の領域は、禁制帯幅の異なる少なくとも2層の半導体層を積層して形成されていることを特徴とする請求の範囲第16項に記載の半導体装置。

20. 単結晶基板上の発光素子において、該基板表面上に光導波路構造を設けるにあたって、絶縁膜マスクを形成したパターン上で、該絶縁膜マスクの両端から結晶層が側面を土台として横方向にホモエピタキシャル成長していき、該絶縁膜マスクの中央部領域において合体することによって、低結晶欠陥密度であり平坦でかつ平滑な一つの結晶層からなる光導波層を構成し、該光導波層の上に発光活性層を設けてあることを特徴とする半導体レーザ素子。

2 1. 請求の範囲第 2 0 項記載の半導体レーザ素子において、導波路構造の作製に際し、絶縁膜マスクを設けて、核形成領域を制限しかつ核生成密度を高めることが可能な選択成長技術を適用することにより、少なくとも 2 つの窓領域に成長した個々の矩形状断面の結晶層が窓領域から絶縁膜マスク上へと横方向に成長し、互いに絶縁膜マスク上において合体させた光導波路を設け、該光導波路は上面が平坦平滑でありかつ側面が基板面に対して垂直な結晶面をもつ矩形状の断面構造を有しており、結晶層が合体してできた該矩形状の光導波路上に禁制帯幅の小さな発光活性層を設けておき、さらに該発光活性層が禁制帯幅の大きな光導波路層に挟まれている異種二重接合構造によって構成されていることを特徴とする半導体レーザ素子。

2 2. 請求の範囲第 2 0 項記載の半導体レーザ素子において、該光導波構造に対して、電流経路を制限する電流狭窄層を設けて発光活性層横方向に利得差を形成した利得導波構造を設定するか、或は活性層横方向に利得差と屈折率差を形成した屈折率導波構造を設けてあることを特徴とする半導体レーザ素子。

2 3. 請求の範囲第 2 2 項記載の半導体レーザ素子において、該光導波構造に屈折率導波構造を設けた場合、該屈折率導波構造は縦横方向ともに基本横モードのみを安定に導波できる屈折率差もつ導波構造により構成されており、活性層横方向には実屈折率差を設けて形成できる埋め込みストライプ構造とするか、または活性層横方向に複素屈折率差を設けて形成できるリッジストライプ構造を設けてあることを特徴とする半導体レーザ素子。

2 4. 請求の範囲第 2 0 項記載の半導体レーザ素子において、該導波路構造は窒化物半導体 AlGaInN 材料からなる光導波層や発光活性層により構成してあることを特徴とする半導体レーザ素子。

2 5. 請求の範囲第 2 0 項記載の半導体レーザ素子において、該発光活性層は量子井戸層により構成した単一或は多重量子井戸構造であることを特徴とする半導体レーザ素子。

2 6. 請求の範囲第 2 5 項記載の半導体レーザ素子において、該発光活性層は格子歪を導入した歪量子井戸層により構成した単一或は多重歪量子井戸構造であることを特徴とする半導体レーザ素子。

27. 請求の範囲第26項記載の半導体レーザ素子において、該発光活性層は格子歪を導入した歪量子井戸層と量子障壁層により構成しており、該発光活性層全体において格子歪量が補償されている歪補償型量子井戸構造であることを特徴とする半導体レーザ素子。

- 5 28. 請求の範囲第20項記載の半導体レーザ素子において、該単結晶基板は、六方晶系のWurtzite構造であって基板面包囲が(0001)C面か或は(11-20)A面を有する基板であることを特徴とする半導体レーザ素子。

29. 請求の範囲第28項記載の半導体レーザ素子において、面方位が(0001)C面である基板上に該光導波路構造を設ける場合には、導波路を形成する方向を  
10 該基板の(11-20)A面に平行か垂直である方向に設定し、面方位が(11-20)A面である基板上に該光導波路構造を設ける場合には、導波路を形成する方向を該基板の(1-100)M面に平行か垂直である方向に設定することを特徴とする半導体レーザ素子。

30. 請求の範囲第29項記載の半導体レーザ素子において、該単結晶基板が  
15 (0001)C面か或いは(11-20)A面を有する単結晶サファイア( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )または炭化珪素( $\alpha\text{-SiC}$ )であることを特徴とする半導体レーザ素子。



FIG. 1A

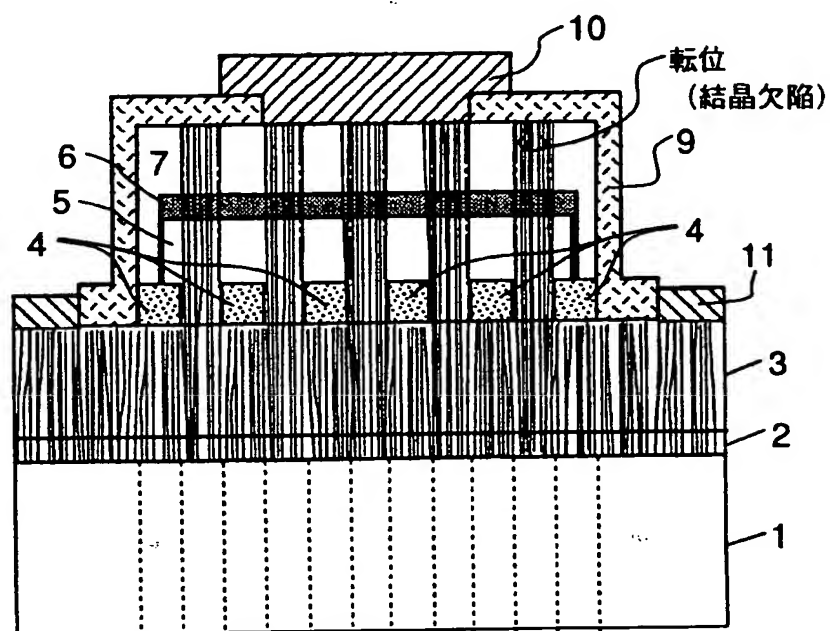
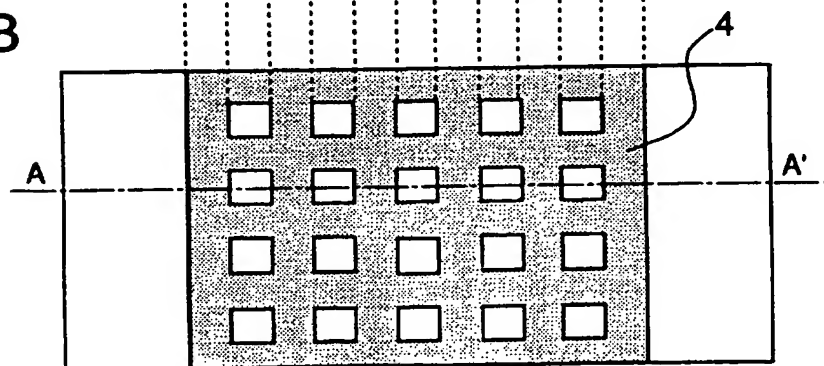


FIG. 1B



2/19

FIG. 2

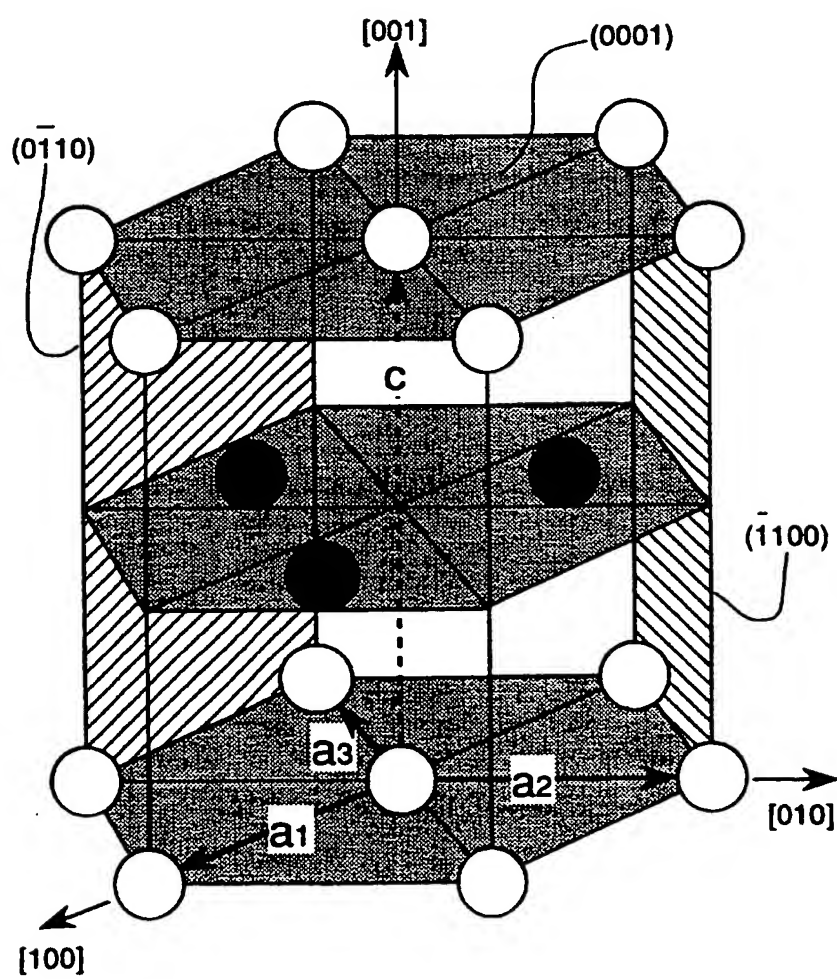


FIG. 3A



FIG. 3B

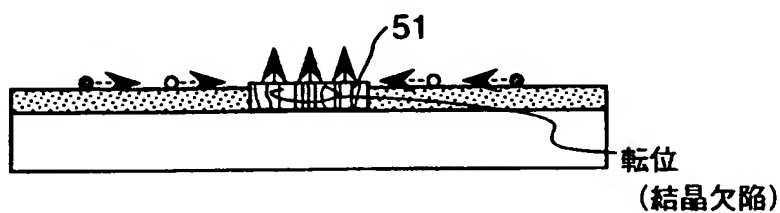


FIG. 3C

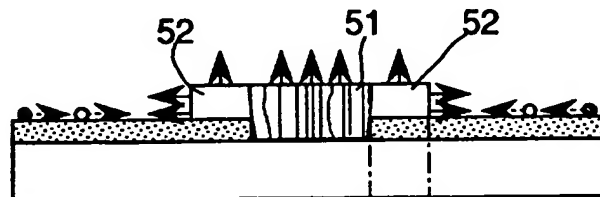
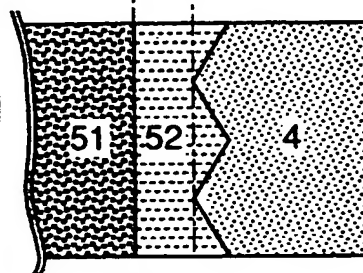


FIG. 3D

FIG.3Cの平面図



(完成図)

FIG. 3E

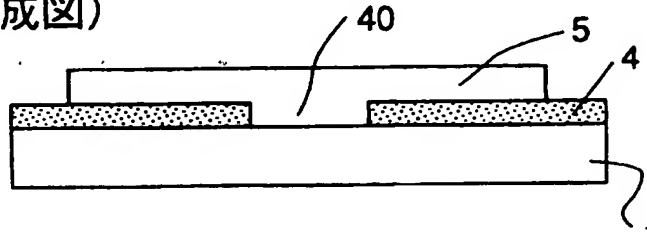


FIG. 4A

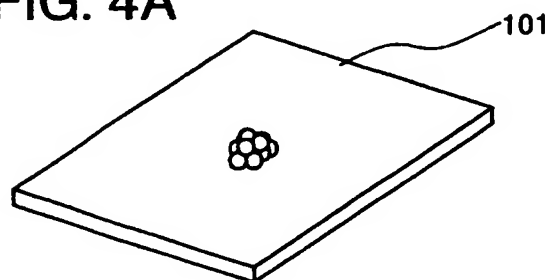


FIG. 4B

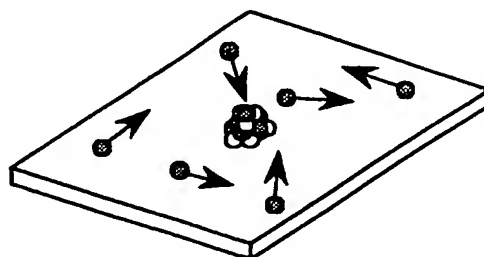


FIG. 4C

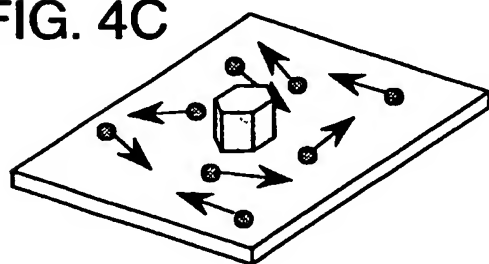


FIG. 4D

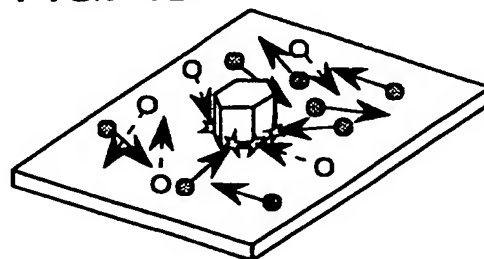
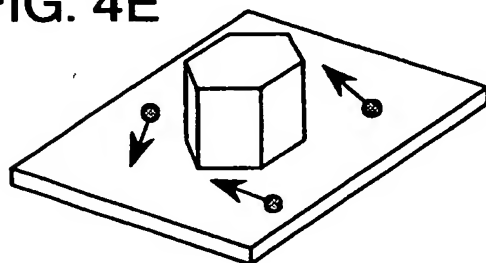


FIG. 4E



●: N原子  
○: Ga原子

5/19

FIG. 5A

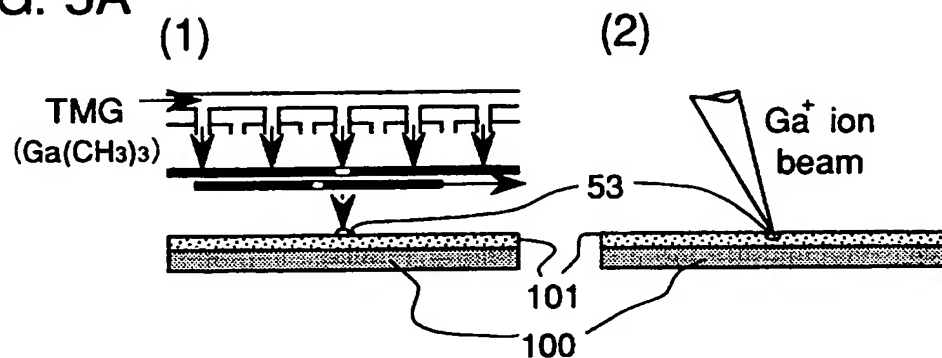


FIG. 5B

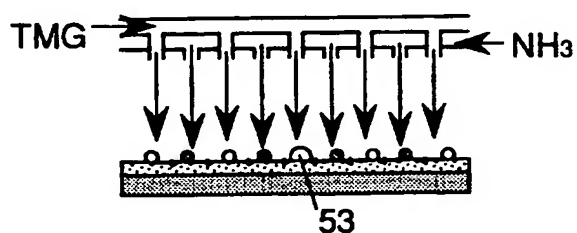


FIG. 5C

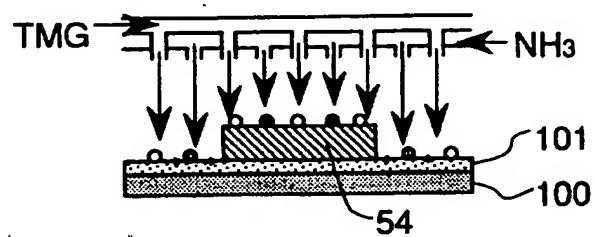


FIG. 5D

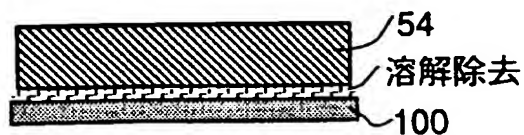


FIG. 6A

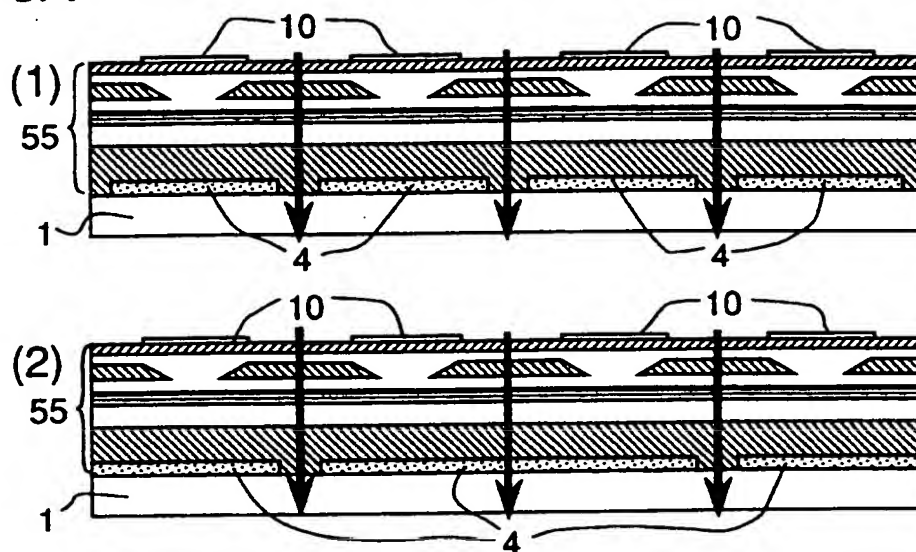


FIG. 6B

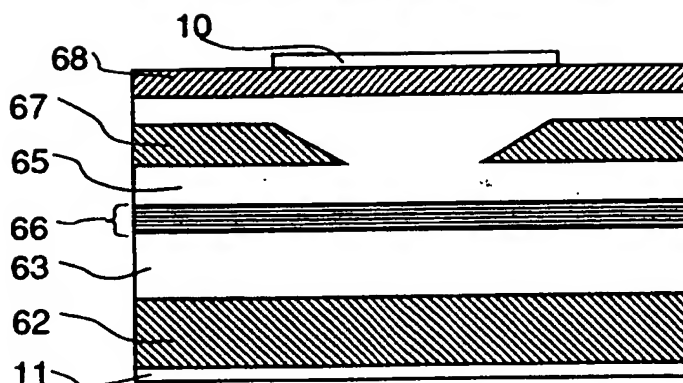


FIG. 6C

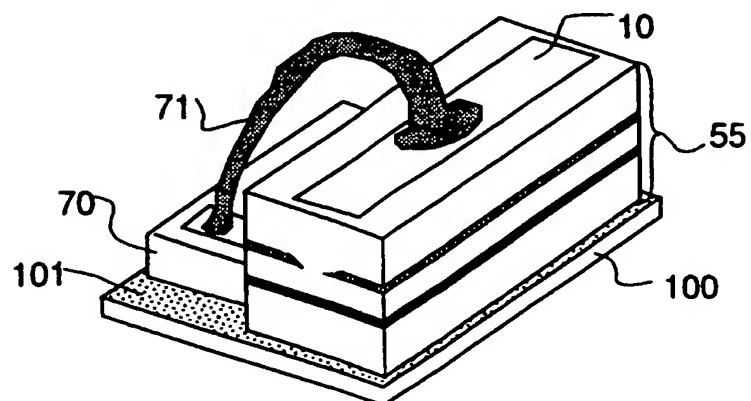


FIG. 7A

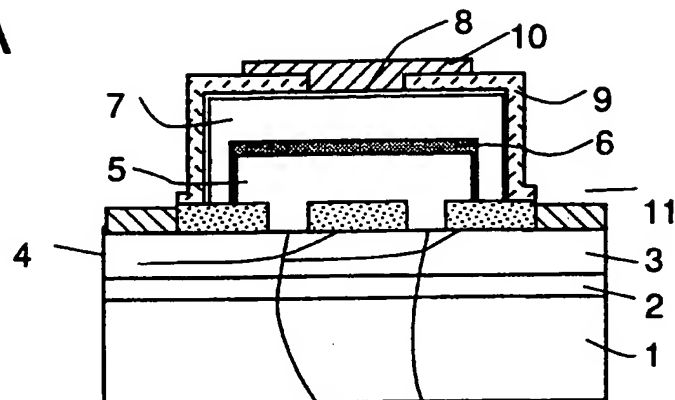


FIG. 7B

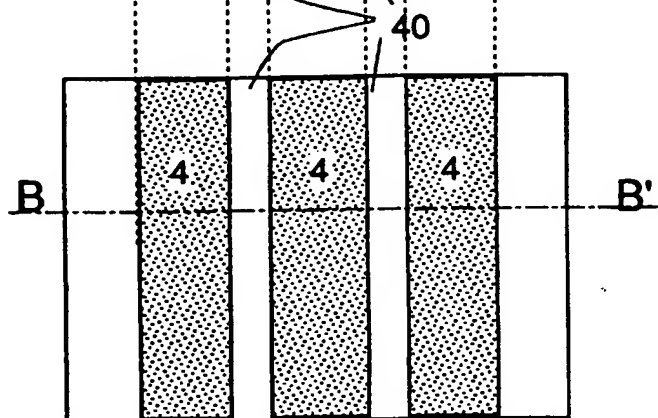


FIG. 7C

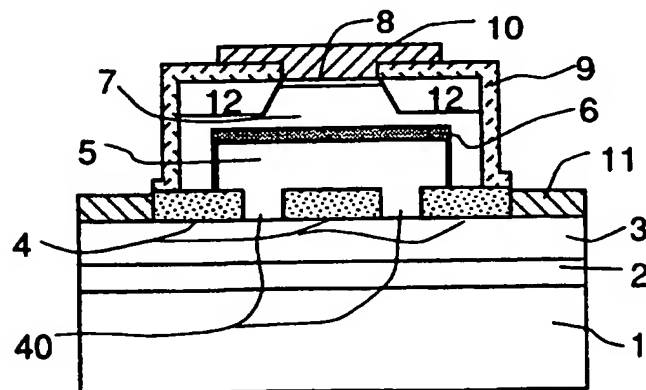


FIG. 8A

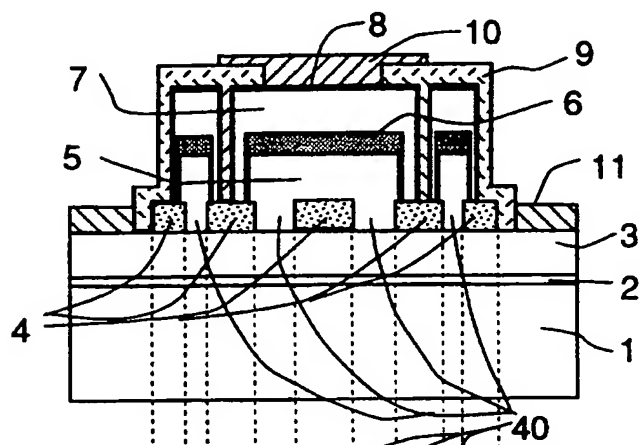


FIG. 8B

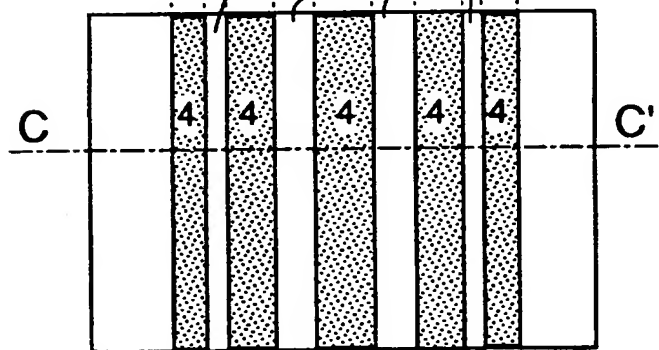
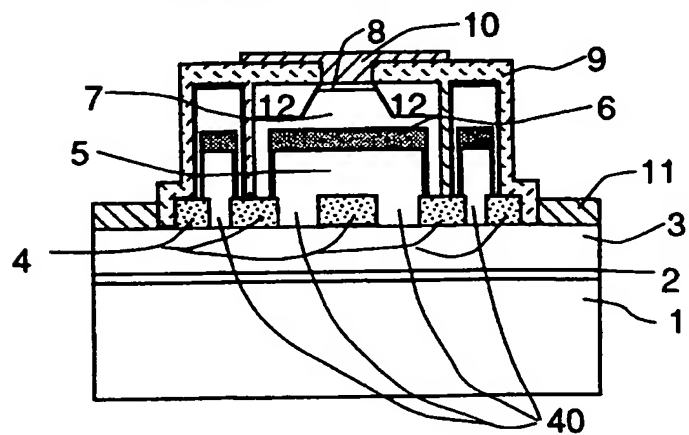


FIG. 8C





9/19

FIG. 9A

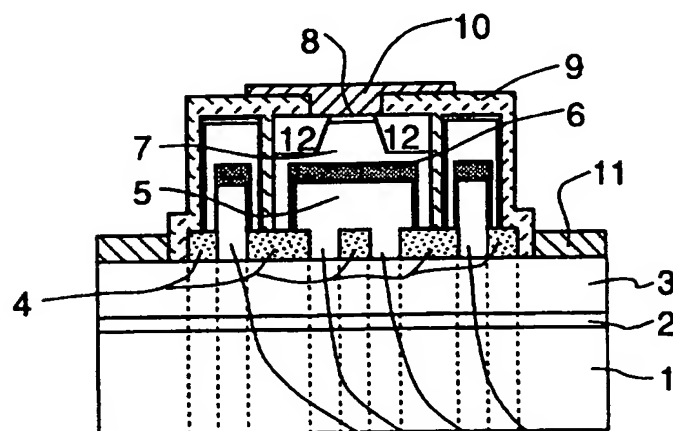


FIG. 9B

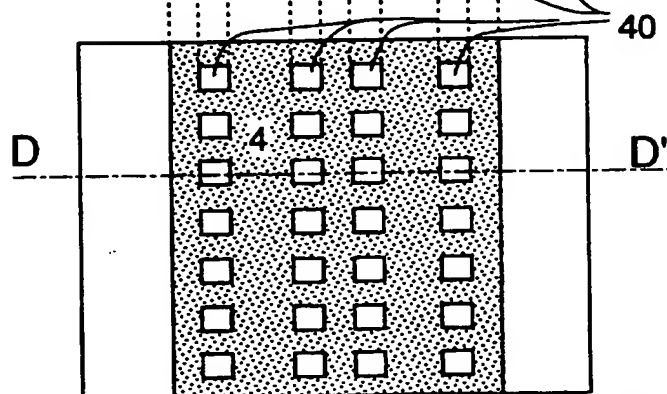
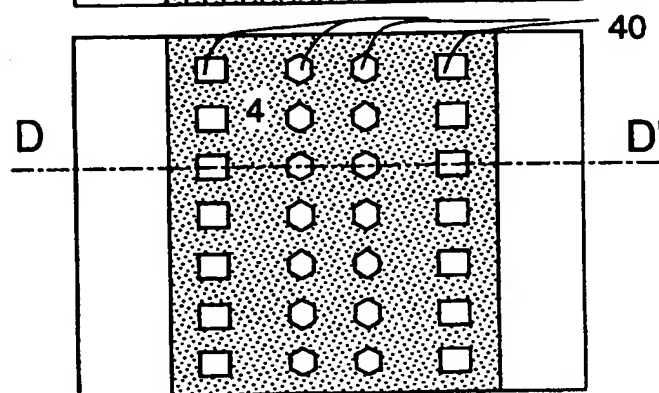


FIG. 9C



10/19

FIG. 10A

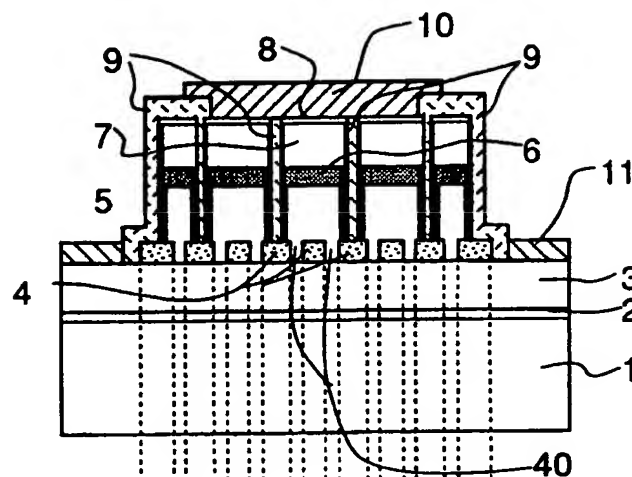
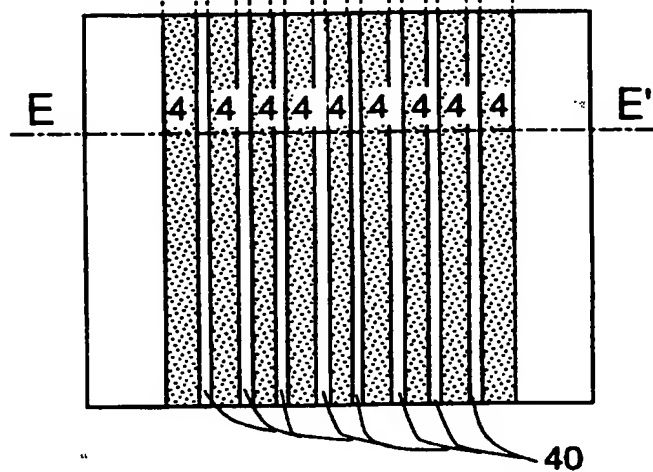


FIG. 10B



11/19

FIG. 11A

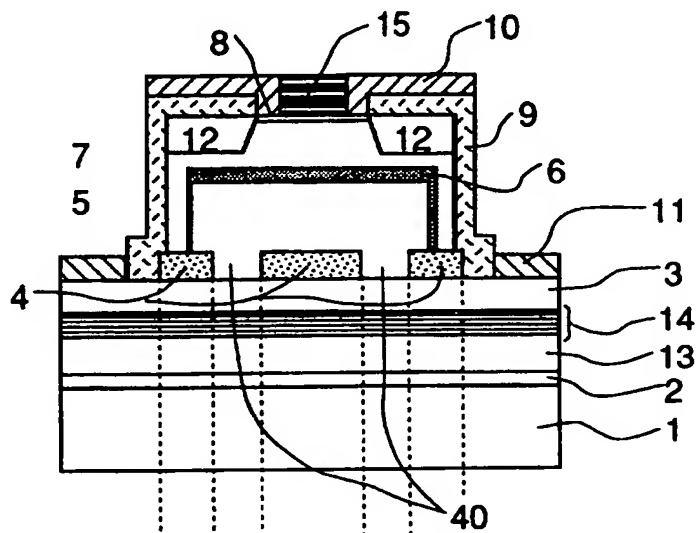
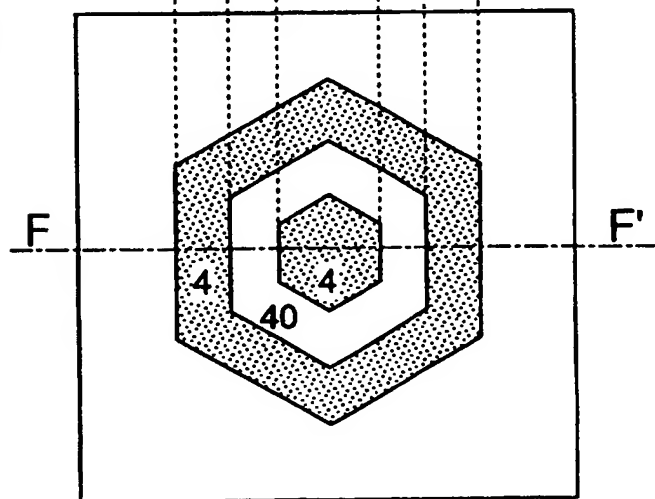


FIG. 11B



12/19

FIG. 12A

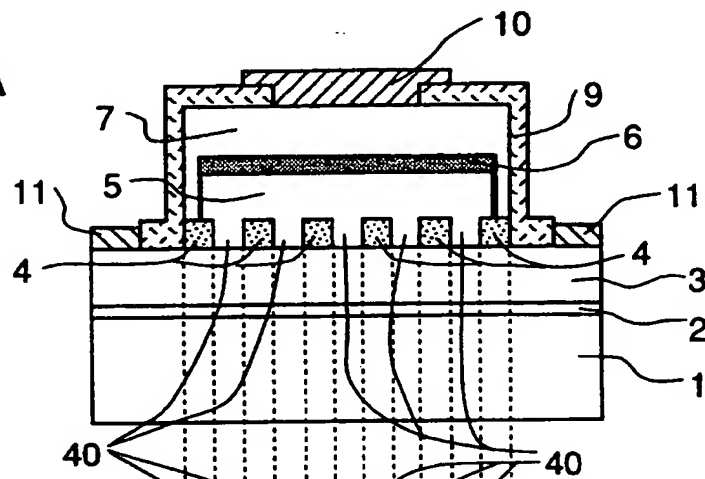
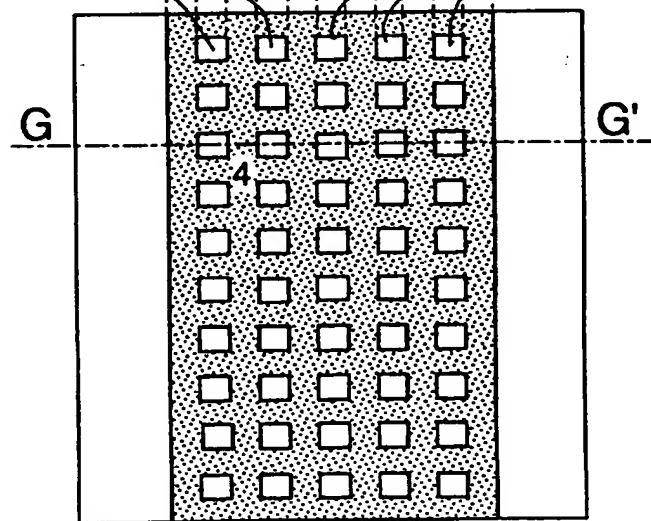


FIG. 12B



13/19

FIG. 13A

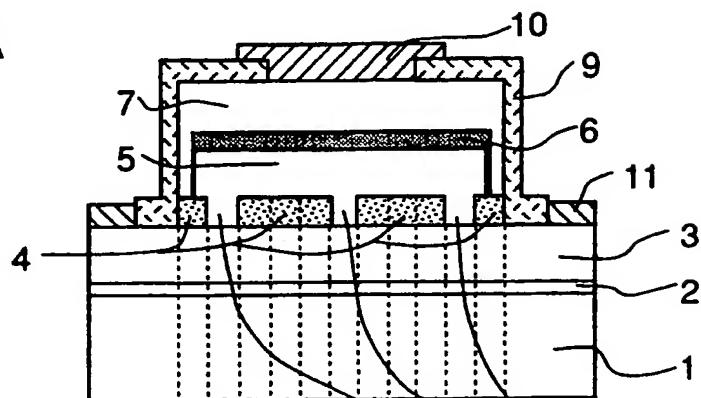


FIG. 13B

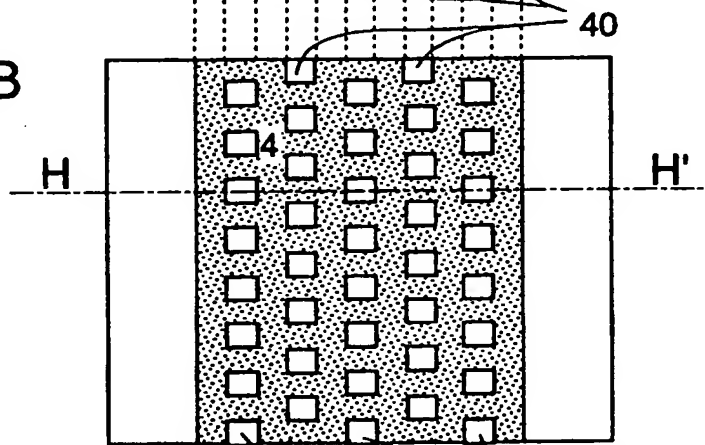
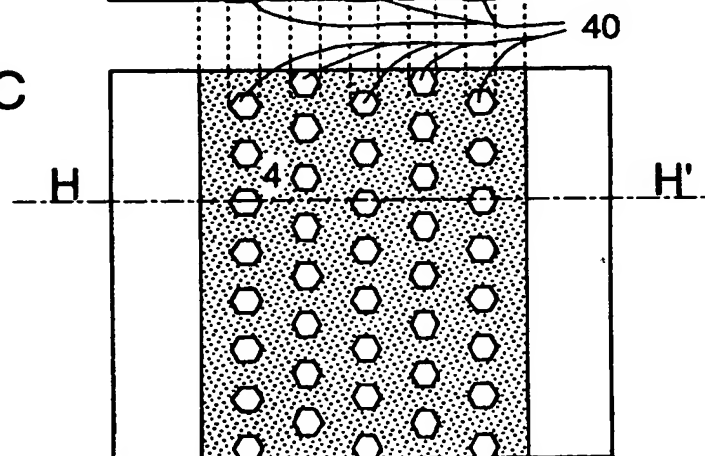


FIG. 13C





15/19

FIG. 15A

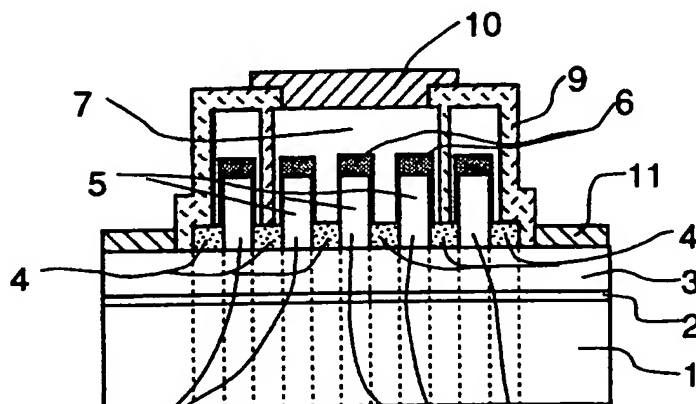


FIG. 15B

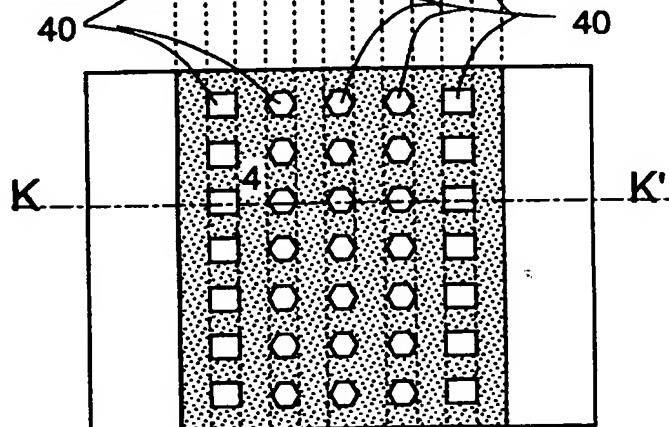
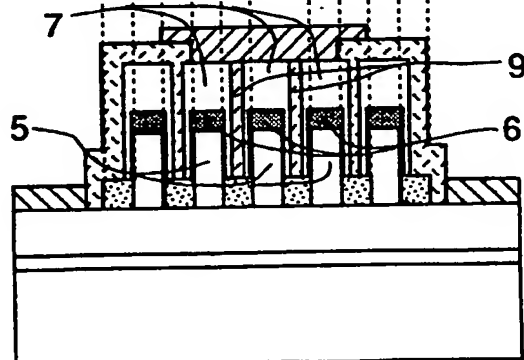


FIG. 15C



16/19

FIG. 16A

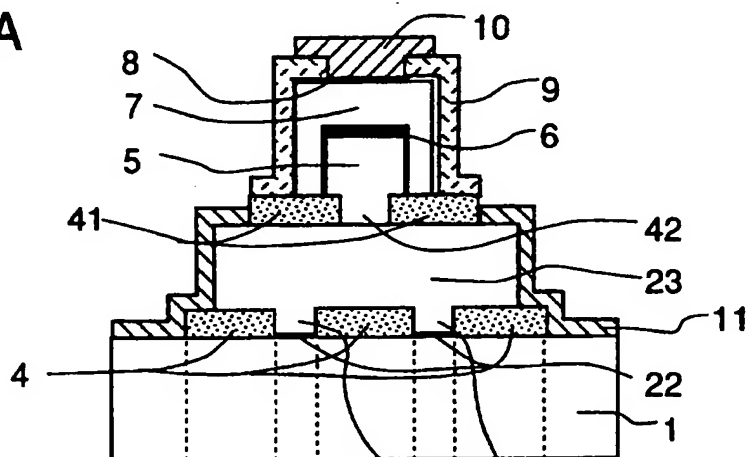


FIG. 16B

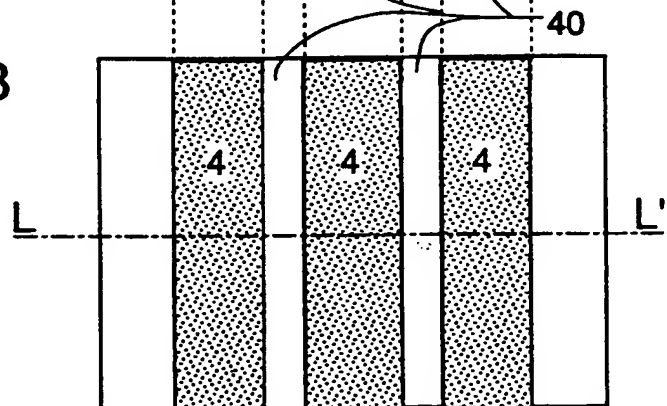
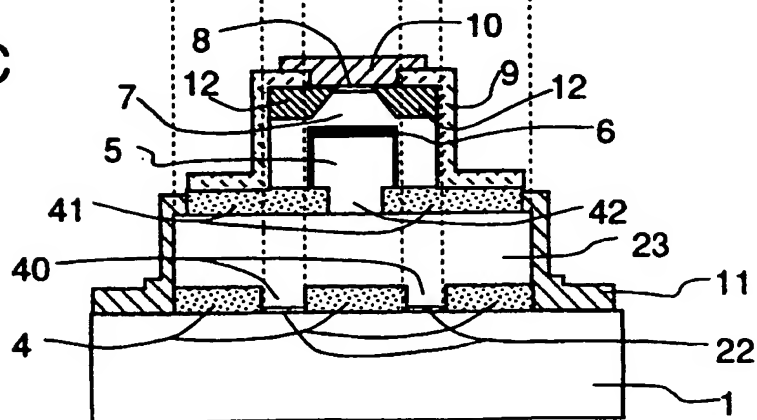


FIG. 16C







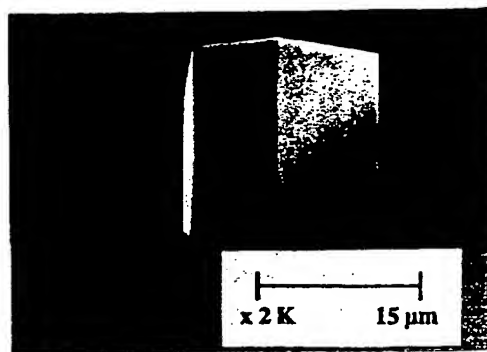


19/19

FIG. 19



FIG. 20



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/02663

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int. Cl <sup>6</sup> H01S3/18, H01L21/205, H01L33/00, C30B23/02 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. Cl <sup>6</sup> H01S3/18, H01L21/205, H01L33/00, C30B23/02 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922 - 1996 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1996 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	JP, 8-125251, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), May 17, 1996 (17. 05. 96), Fig. 1 (Family: none)	1 - 18
P	JP, 8-18159, A (Hitachi Ltd.), January 19, 1996 (19. 01. 96), Figs. 1, 4, 7 to 9 (Family: none)	1 - 30
X,P	JP, 8-116093, A (Fujitsu Ltd.), May 7, 1996 (07. 05. 96), Figs. 1 to 4 (Family: none)	20-23, 25 28, 29
Y	JP, 3-132016, A (Canon Inc.), June 5, 1991 (05. 06. 91), Fig. 2 (Family: none)	1 - 30
Y	JP, 5-41536, A (Kyocera Corp.), February 19, 1993 (19. 02. 93), Fig. 1 (Family: none)	20 - 30
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search December 6, 1996 (06. 12. 96)		Date of mailing of the international search report December 17, 1996 (17. 12. 96)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/02663

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 5-7016, A (Toshiba Corp.), January 14, 1993 (14. 01. 93), Figs. 1, 3 (Family: none)	25 - 30
Y	JP, 4-188678, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), July 7, 1992 (07. 07. 92), Figs. 1, 2 (Family: none)	25 - 30
Y	Akasaki et al., Effects of Ain Buffer Layer of Crystallographic Structure and on Electrical and Optical Properties of GaN and Ga <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub> N (0<x≤0.4) Films Grown on Sapphire Substrate Movpe, Journal of Crystal Growth, 1989, Vol. 98, PP. 209-219, Fig. 14	1 - 30
A,P	JP, 8-153931, A (Nichia Chemical K.K.), June 11, 1996 (11. 06. 96), Figs. 1, 2 (Family: none)	1 - 30

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> H01S3/18、H01L21/205、H01L33/00  
C30B23/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> H01S3/18、H01L21/205、H01L33/00、  
C30B23/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-1996年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X, P	JP8-125251A (松下電器産業株式会社) 17.5月.1996(17.05.96) 図1、(ファミリーなし)	1-18
P	JP8-18159A (株式会社日立製作所) 19.1月.1996(19.05.96) 図1, 4, 7-9 (ファミリーなし)	1-30
X, P	JP8-116093A (富士通株式会社) 7.5月.1996(07.05.96) 図1-4 (ファミリーなし)	20-23, 25 28, 29
Y	JP3-132016A (キヤノン株式会社) 5.6月.1991(05.06.91) 第2図 (ファミリーなし)	1-30

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.12.96

国際調査報告の発送日

17.12.96

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原 光明

2 K

7 6 3 0

電話番号 03-3581-1101 内線 3255

## C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP5-41536A (京セラ株式会社) 19. 2月. 1993 (19. 02. 93) 図 1 (ファミリーなし)	20-30
Y	JP5-7016A (株式会社東芝) 14. 1月. 1993 (14. 01. 93) 図1, 3 (ファミリーなし)	25-30
Y	JP4-188678A (松下電器産業株式会社) 7. 7月. 1992 (07. 07. 92) 図1, 2 (ファミリーなし)	25-30
Y	AKASAKI ET. AL, EFFECTS OF AlN BUFFER LAYER ON CRYSTALLOGRAPHIC STRUCTURE AND ON ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF GaN AND Ga <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub> N (0<x≤0.4) FILMS GROWN ON SAPPHIRE SUBSTRATE MOVPE, Journal of Crystal Growth, 1989, Vol. 98, PP. 209-219, FIG. 14	1-30
A, P	JP8-153931A (日亜化学工業株式会社) 11. 6月. 1996 (11. 06. 96) 図1, 2 (ファミリーなし)	1-30